

MARGARETA AYRAM

DR. D. MATEESCU

**SPECTROSCOPIA**  
**IN**  
**INFRAROȘU**  
**APLICAȚII IN**  
**CHIMIA**  
**ORGANICĂ**



EDITURA TEHNICĂ  
BUCUREȘTI — 1968

## CUVÎNT ÎNAINTE

Chimia din zilele noastre se deosebește de aceea din secolul trecut prin faptul că observațiile fundamentale pe care se sprijină atât teoriile structurii și ale reactivității substanțelor, cât și controlul de calitate în industria chimică, într-un cuvânt metodele din care ne tragem toată cunoașterea în această știință, ne parvin pe zi ce trece mai mult, pe calea investigației fizice. Este meritul nelăgăduit al fizicienilor de a fi imaginat metode apte pentru a servi la rezolvarea problemelor chimiei. Este meritul unei industrii specializate de a fi construit și pus la dispoziția largă a chimiștilor, aparate complicate, dar standardizate, robuste și de manipulare ușoară, cu ajutorul cărora pot fi efectuate măsurători fizice delicate, măsurători care cu câteva decenii în urmă cereau specializare avansată și aparatură scumpă.

Este datoria chimiștilor de a aplica în orice împrejurare metode fizice, pe lângă metodele clasice ale științei lor, pentru a rezolva problemele chimiei, atât în cercetarea fundamentală, cât și în cea tehnologică sau uzinală. Ar fi o mare greoeală dacă, nefolosind metodele și aparatele pe care fizica și industria le oferă astăzi în condiții atât de avantajoase, chimiștii s-ar mărgini la vechile lor metode greoaie și imprecise; ar fi o iluzie că se poate lăsa în grija exclusivă a unor specialiști, chiar de calificare înaltă, aplicarea sau folosirea metodelor fizice la probleme chimice, creînd astfel monopoluri științifice inadmisibile. Fiecare cercetător sau grupă de cercetare trebuie să aplice metodele cele mai adecvate pentru a rezolva în timpul cel mai scurt și cu eficiență maximă problemele ce cad în sarcina sa. Pentru atingerea acestei ținte, fiecare cercetător trebuie să facă efortul de a ieși din specialitatea sa strictă și trebuie să-și însușească metodele științifice cele mai apte de a conduce problemele sale spre soluționări satisfăcătoare, indiferent dacă aceste metode sînt fizice, chimice, mecanice sau biologice. Cartea de față vine în ajutorul chimiștilor, pe linia ideilor de mai sus.

Cartea de față nu este o carte de chimie fizică ci, într-un anumit sens, ea ar putea mai de grabă fi numită o carte de chimie organică, fiindcă se adresează în primul rînd unor chimiști organicieni. Analiza substanțelor organice prin spectroscopie în infraroșu este una din cele mai eficiente metode de investigație

pe care fizica le-a dăruit, în ultimele decenii, chimiei. Ea este la fel de necesară, ba chiar indispensabilă, atât în institutele de cercetare fundamentală și tehnologică, cât și în laboratoarele centrale ale combinatelor chimice organice, în special ale celor petrochimice. În țară funcționează un număr relativ mare de spectrometre de infraroșu și acest număr crește pe an ce trece. Spectrometrul de infraroșu al unui mic colectiv de cercetare în chimia organică din țara noastră funcționează, de mai mulți ani, în două schimburi și efectuează mii de măsurători pe an.

Cartea de față este rezultatul colaborării unuia dintre spectroscopiștii în infraroșu cu cea mai veche experiență și a unuia dintre organicienii noștri al cărui renume, după cum este bine cunoscut, a trecut de mult granițele țării. Să mulțumim autorilor că, abandonând temporar munca de cercetare mult mai atractivă, au sacrificat o parte din timpul și energia lor, pentru a pune la dispoziția colegilor lor și nouă tuturor chimiștilor organicieni, un material bogat, sistematizat după principiile chimiei organice moderne, prezentându-ne firește rezultatele cele mai importante din literatura mondială, dar trecute prin filtrul unei îndelungate experiențe personale.

Acad. C. D. NENIȚESCU



## P R E F A Ț Ă

Utilitatea spectroscopiei în infraroșu este demonstrată de marea răspîndire a acestei metode în cele mai variate domenii ale științelor aplicate: chimie, fizică, biologie, farmacie, medicină, geologie, cosmonautică, astronomie etc. Dintre toate acestea, chimia organică este, fără îndoială, domeniul în care spectroscopia în infraroșu își găsește cea mai variată și intensă utilizare, atât în cercetarea fundamentală cît și în industrie. Acest fapt este atestat de materialul extrem de bogat apărut în tratatele și revistele de specialitate.

În ultimii ani, numeroase unități din țara noastră au fost dotate cu aparate moderne, pentru înregistrarea automată a spectrelor în infraroșu ale compuşilor chimici. Constituind, pe de o parte, o metodă eficientă pentru identificarea, controlul purității și analiza cantitativă a substanțelor, iar pe de altă parte, un mijloc important de cercetare a structurii moleculare, spectroscopia în infraroșu interesează un număr din ce în ce mai mare de specialiști care lucrează în laborarele uzinelor chimice și în institutele de cercetare. Programa analitică a unor facultăți prevede de asemenea predarea noțiunilor teoretice și practice de spectroscopie în infraroșu.

Principalul scop al lucrării este de a pune la dispoziția cititorilor, într-o formă accesibilă, noțiunile fundamentale necesare folosirii metodei în rezolvarea problemelor curente de chimie organică. Deoarece nu există în limba română lucrări de ansamblu care să trateze separat și într-o formă completă, teoria și practica spectroscopiei în infraroșu, cum și spre a ne încadra în spațiul grafic acordat, am împărțit materialul în trei părți inegale.

Partea întâi și partea a doua, tratate într-un volum restrîns, au un caracter introductiv; scopul acestor două părți este de a pune la dispoziția cititorului toate noțiunile de bază necesare însușirii materialului din partea a treia care constituie secțiunea principală a lucrării.

Partea întâi cuprinde noțiunile teoretice referitoare la originea spectrelor în infraroșu. În alcătuirea acestei părți am folosit sistematizarea și notațiile adoptate de Prof. Gerhard Herzberg în lucrarea sa clasică intitulată „Molecular spectra and molecular structure”, vol. I și II (D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton,



New Jersey). Am căutat să limităm expunerea la o prezentare calitativă, intrind în detalii numai în măsura absolut necesară înțelegerii clare a noțiunilor. Cu alte cuvinte, am căutat să menținem un echilibru între o prezentare teoretică complexă, mai dificilă, și o prezentare corect simplificată, accesibilă unui număr mare de cititori. Totuși, am preferat ca noțiunile elementare să le expunem la un nivel înalt. Din aceste motive, expunerea depășește în multe cazuri nivelul unor lucrări similare de spectroscopie aplicată.

Nu am tratat în această parte decât capitolele esențiale pentru atingerea scopului propus. Capitolele importante, dar nu absolut necesare, cum sînt teoria intensității benzilor și aplicațiile teoriei grupurilor au fost tratate calitativ, într-un spațiu restrîns.

Am încercat să dăm o imagine clară a noțiunii de frecvență de grup făcînd legătura între aspectele calitative și baza teoretică a acestei noțiuni.

În felul acesta cititorul găsește, în limba română, o expunere a teoriei spectrelor infraroșii, absolut necesară înțelegerii lucrărilor originale care apar în publicațiile periodice sau în diferite lucrări de ansamblu.

În partea a doua am prezentat principiile și modul de funcționare a aparatelor moderne de spectrofotometrie în infraroșu, definiții și măsuri fotometrice, reprezentarea grafică a spectrelor, forma și intensitatea benzilor de absorbție, prepararea probelor, dispozitive speciale pentru microanaliză, înregistrări cu radiații polarizate etc. Fără a intra în amănunte de ordin tehnic, am tratat în această parte toate noțiunile necesare cititorului pentru a putea să pregătească singur proba de analizat și chiar să-și înregistreze singur spectrul, după un exercițiu nu prea îndelungat. Definirea principalelor caracteristici ale aparatelor moderne și descrierea unor aparate comerciale vor contribui de asemenea la o justă alegere a instrumentului, după specificul activității laboratorului respectiv.

Partea a treia constituie secțiunea principală a lucrării.

În introducerea acestei părți am enumerat aplicațiile spectrofotometriei în infraroșu: identificarea, controlul purității și analiza cantitativă a substanțelor organice, citind bibliografia corespunzătoare. Apoi am făcut o amplă descriere a spectrelor infraroșii ale compușilor organici, bazată pe cele mai noi date din literatură și din propria noastră activitate în acest domeniu.

Modul de tratare al acestei părți se caracterizează printr-o sistematizare originală a materialului, pe funcțiuni chimice, și prin sublinierea legăturii strînse dintre structura chimică și spectrul infraroșu al substanțelor descrise. Clasificarea spectrelor a fost făcută într-o ordine corespunzătoare clasificării chimice a substanțelor stabilită de Acad. Prof. G. D. Nenitescu în cunoscutul său *tratat de Chimie Organică*.

Capitolul cel mai dezvoltat este acela al hidrocarburilor, substanțe de bază ale chimiei organice. În capitolele destinate combinațiilor cu funcțiuni monova-

lente (compuși halogenați, combinații hidroxicice, eteri, combinații organice ale sulfului, combinații organice ale azotului etc.) sau bi-, tri- și polivalente (aldehide, cetone, combinații carboxilice, derivați funcționali ai acizilor carboxilici, derivați ai acidului carbonic etc.) am subliniat, îndeosebi, semnificația poziției și deplasării benzilor de absorbție, caracteristice funcțiunilor sau legăturilor chimice respective, în raport direct cu structura electronică a acestor legături. În acest sens am scos în evidență corelarea efectelor inductive și de conjugare cu poziția și intensitatea benzilor și am tratat pe larg problema legăturilor de hidrogen. În lucrare se scoate în evidență de asemenea eficacitatea metodei în studiul unor izomeri de conformație (de rotație) și rezolvarea numeroaselor probleme de configurație sterică. În încheiere am prezentat spectrele în infraroșu a două clase de compuși naturali (hidrați de carbon și proteine) și ale combinațiilor heterociclice cu caracter aromatic. În cadrul spațiului grafic acordat am fost nevoiți să omitem unele capitole cum sînt combinațiile organice ale fosforului, arsenului, siliciului, borului, combinațiile organo-metalice etc.

În tot cursul expunerii am căutat să precizăm limitele metodei arătînd că pentru obținerea unor rezultate cît mai bune datele din infraroșu trebuie corelate cu cît mai multe date obținute prin alte metode, ca de exemplu spectroscopia Raman, rezonanța magnetică nucleară, spectrometria de masă etc.

Anexa întâi a lucrării cuprinde un tablou sinoptic al absorbțiilor caracteristice pe clase de compuși.

În anexa a doua sînt menționate principalele colecții și cataloage de spectre cu caracter de publicații periodice.

Deoarece în această lucrare s-au făcut de multe ori referiri la spectrele Raman ale substanțelor organice am prezentat în anexa a treia o scurtă descriere calitativă a acestor spectre.

Mulțumim pe această cale Acad. Prof. C. D. Nenițescu pentru îndemnul, înțelegerea și sprijinul pe care ni le-a acordat.

Mulțumim Prof. G. Herzberg (Ottawa) pentru încurajarea pe care ne-a dat-o și pentru îngăduința de a reproduce unele figuri și exemple din cunoscuta sa monografie asupra spectrelor în infraroșu și Raman.

Mulțumim Prof. R. Mecke (Freiburg în Breisgan), Prof. H. W. Thompson (Oxford), Prof. Jean Lecomte (Paris), Prof. Marie Louise Josien (Paris), Prof. Jean Lascombe (Bordeaux), Prof. D. Hadzi (Ljubljana) și Prof. R. Norman Jones (Ottawa) pentru bunăvoința de a ne fi pus la dispoziție unele rezultate ale cercetărilor proprii în domeniul spectroscopiei în infraroșu.

Mulțumim colegului nostru I. G. Dinulescu pentru prețiosul ajutor pe care ni l-a dat la executarea desenelor și la efectuarea corecturilor.

AUTORII



## TABLA DE MATERII

Cuvînt înainte . . . . .	5
Prefață . . . . .	7
Introducere . . . . .	19

### PARTEA ÎNTÎI

#### INTRODUCERE ÎN TEORIA SPECTRELOR INFRAROȘII

C a p. 1. Elemente de teorie cuantică . . . . .	25
1. Spectre atomice. Teoria lui Bohr . . . . .	25
Stări staționare. Condiții cuantice (25). Regula frecvenței (26). Principiul corespondenței (27).	
2. Mecanica ondulatorie . . . . .	27
Ecuația lui Schrödinger (27). Interacțiunea radiațiilor cu substanța (28).	
3. Spectre moleculare . . . . .	29
C a p. 2. Spectrele infraroșii ale moleculelor biatomice . . . . .	31
1. Rotația moleculelor biatomice . . . . .	31
Rotatorul rigid (31). Nivele de energie și spectrul rotatorului rigid simplu (33). Rotatorul nerigid (34). Nivele de energie și spectrul rotatorului nerigid (34).	
2. Vibrația moleculelor biatomice . . . . .	37
Oscilatorul armonic (37). Nivele de energie și spectrul oscilatorului armonic (38). Oscilatorul anarmonic (39). Nivelele de energie și spectrul oscilatorului anarmonic (41).	
3. Mișcarea de rotație-vibrație a moleculelor biatomice . . . . .	43
Rotorul-vibrator (43). Nivelele de energie și spectrul rotatorului-vibrator (43). Giroscopul simetric (47).	
4. Distribuția intensităților în benzile de rotație-vibrație . . . . .	50
5. Efectul izotopie . . . . .	51
C a p. 3. Spectrele infraroșii ale moleculelor poliatomice . . . . .	53
1. Simetria moleculară . . . . .	56
Elemente și operații de simetrie (56). Grupe punctuale (60).	
2. Rotația moleculelor poliatomice. Spectre de rotație . . . . .	64w
3. Vibrația moleculelor poliatomice . . . . .	66
Modelul mecanic al moleculei (66). Moduri normale de vibrație. Vibrații degenerate (66). Cuplaj vibrațional. Condiția de rezonanță (67). Vibrațiile nucleelor într-un model molecular (67). Grade de libertate (69). Calculul frecvențelor de vibrație (70). Simetria vibrațiilor normale (73). Specii de simetrie ale modurilor normale de vibrație (75). Calculul numărului de vibrații normale de o specie dată (78). Simetria momentelor electrice și a stărilor de	



	Pag.
vibrație (90). Nivelele de energie și spectrele de vibrație ale moleculelor poliato-	
mice (91). Anarmonicitatea și interacțiunile vibrațiilor. Armonice, benzi de com-	
binație (95). Rezonanță Fermi (95). Preevențe caracteristice de grup (96).	
4. Spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor poliatomice . . . . .	101
5. Vibrații moleculare în lichide și solide . . . . .	103
Bibliografie . . . . .	104

## PARTEA A DOUA

### APARATE ȘI METODE FOLOSITE ÎN SPECTROFOTOMETRIA ÎN INFRAROȘU

C a p. 1. Construcția și caracteristicile aparatelor . . . . .	107
1. Aparat cu un singur fascicul . . . . .	108
2. Aparat cu două fascicule . . . . .	108
Spectrofotometrul automat cu nul optic (109). Spectrofotometrul automat cu nul elec-	
tronic (110).	
3. Elementele componente ale unui spectrofotometru în infraroșu . . . . .	111
Surse de radiații (111). Lampa Nernst (112). Sursa Globar (114). Materiale cera-	
mice (114). Alte surse de infraroșu (115). Monocromatorul (115). Fanțele (115). Colima-	
torul (116). Prisma (116). Rețele de difracție (120). Scheme de monocromator (125).	
Caracteristicile optice ale monocromatorului (126). Detectoare (129). Termoelementul	
(129). Bolometrul (129). Receptorul pneumatic (130). Amplificatorul și înregistratorul	
(130). Schema optico-mecanică a unui spectrofotometru cu prismă (131). Schema unui	
spectrofotometru cu rețea (136).	
4. Definiții și măsuri fotometrice. Legile absorbției . . . . .	137
Legea Lambert-Bouguer (138). Legea lui Beer (139).	
5. Reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii . . . . .	140
6. Forma și intensitatea benzilor de absorbție . . . . .	143
7. Caracteristicile spectrofotometrelor în infraroșu . . . . .	146
Domeniul de înregistrare (146). Rezoluția (146). Fidelitatea (acuratența) și reproduc-	
tibilitatea abscisei (147). Fidelitatea și reproductibilitatea ordonatei (149). Radiații	
difuze (parazite) (150). Viteza de înregistrare (150).	
8. Alegerea parametrilor optimi de înregistrare . . . . .	150
9. Aparat comerciale . . . . .	152
C a p. 2. Prepararea probelor . . . . .	153
1. Gaze și vapori . . . . .	153
2. Lichide pure și soluții . . . . .	154
3. Substanțe solide . . . . .	160
Suspensia de noroi (160). Pastilarea în bromură de potasiu (160).	
4. Dizolvanți pentru spectroscopia în infraroșu . . . . .	164
5. Efectul dizolvanțului asupra benzilor de absorbție . . . . .	168
C a p. 3. Dispozitive speciale . . . . .	172
1. Dispozitiv pentru microanaliză . . . . .	172
2. Dispozitiv pentru reflectometrie . . . . .	174
3. Dispozitiv pentru atenuarea fasciculului de referință (diafragmă de	
compensație) . . . . .	174
4. Radiații polarizate. Dicroism . . . . .	176
Polarizarea radiațiilor infraroșii (176). Dispozitive de polarizare (177). Prepararea	
probelor (180). Efectuarea măsurărilor (180). Dicroismul spectrelor obținute cu radiații	
polarizate (181).	
Bibliografie . . . . .	182

## PARTEA A TREIA

## SPECTRELE INFRAROȘU ALE PRINCIPALELOR CLASE DE COMPUȘI ORGANICI

Cap. 1. Hidrocarburi . . . . .	187
A. Hidrocarburi saturate . . . . .	187
1. Generalități . . . . .	188
Vibrațiile legăturilor C-H (189). Vibrațiile grupei CH terțiar (189). Vibrațiile grupei CH <sub>2</sub> (190). Vibrațiile grupei CH <sub>3</sub> (190). Vibrațiile legăturilor C-C (191).	
2. Hidrocarburi saturate aciclice . . . . .	191
a. Alcani normali . . . . .	191
Metanul și etanul (191). Izomeri de conformație (193). Benzile de absorbție în alcani superiori (196). Vibrația de valență C-H (196). Grupa CH <sub>2</sub> (196). Grupa CH <sub>3</sub> (197). Intensitatea benzilor νCH (197). Vibrații de deformație (199). Grupa CH <sub>3</sub> (199). Grupa CH <sub>2</sub> (201).	
b. Izoalcani sau izoparafine . . . . .	206
Izoalcani cu grupa <i>tert</i> -butil (206). Izoalcani cu grupa izopropil (207). Izoalcani cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei (208). Izoalcani cu atomi de carbon terțiari în interiorul catenei (209).	
3. Hidrocarburi saturate ciclice . . . . .	210
a. Cicloalcani cu inele netensionate . . . . .	210
Vibrații de valență C-H (210). Vibrații de deformație C-H (211). Vibrații de înel (213). Conformația cicloalcanilor (213). Ciclopentanul (214). Ciclohexanul (215). Ciclooctanul (217). Ciclononanul (218). Ciclododecanul (218). Cicluri mari (219).	
b. Cicloalcani cu inele tensionate . . . . .	219
Ciclopropanul (220). Compuși cu înel ciclopropanic (221). Regiunea 2900–3100 cm <sup>-1</sup> (221). Regiunea 800–1100 cm <sup>-1</sup> (221). Ciclobutanul (222). Compuși cu înel ciclobutanic (225). Vibrații de valență C-H (225). Vibrații de deformație CH (225). Vibrații de înel (226).	
c. Compuși biciclici și policiclici cu punte . . . . .	227
Vibrațiile de valențe ale grupei CH <sub>2</sub> (227). Vibrația de valență a legăturii CH terțiar (231). Vibrații de deformație (234).	
B. Hidrocarburi nesaturate . . . . .	234
1. Alchene aciclice . . . . .	234
a. Etilena . . . . .	234
b. Etilene substituie . . . . .	234
Vibrația de valență C=C (236). Vibrații de valență C-H (237). Vibrații de deformație C-H (240). Vibrații de deformație în plan (240). Etilene monosubstituie (240). Etilene disubstituie asimetric (240). Etilene disubstituie simetric (240). Etilene trisubstituie (241). Vibrații de deformație C-H în afara planului (241). Etilene monosubstituie (241). Etilene disubstituie asimetric (244). Etilene disubstituie simetric (244). Etilene trisubstituie (246). Alte vibrații ale alchenelor (247). Vibrațiile grupelor CH <sub>2</sub> și CH <sub>3</sub> (248).	
2. Cicloalchene . . . . .	248
a. Alchene monociclice . . . . .	248
Vibrații de valență C=C (248). Vibrații de valență =C-H (249). Vibrații de valență CH <sub>2</sub> (250). Vibrații de deformație CH <sub>2</sub> (250).	
b. Alchene bi- și policiclice . . . . .	250
3. Hidrocarburi nesaturate cu mai multe duble legături . . . . .	252
a. Alchene cu duble legături conjugate . . . . .	253
Vibrații de valență C=C (253). Vibrații de valență =C-H (254). Vibrații de deformație =C-H (255).	
b. Diene și poliene ciclice . . . . .	256
c. Fulvene . . . . .	258
Regiunea 1600 (258). Regiunea 1300 (259). Vibrația de deformație în afara planului (260).	
d. Hidrocarburi cu duble legături cumulate (alene) . . . . .	260



	Pag.
I. Hidrocarburi nesaturate cu triplă legătură (alchine sau acetilene) . . . . .	201
a. Acetilena . . . . .	201
b. Acetilene substituite . . . . .	202
Vibrații de valență $C\equiv C$ (262). Vibrația de valență $\equiv C-H$ (265). Vibrații de deformare $\equiv C-H$ (266). Alte moduri de vibrație a acetilenelor (266).	
C. Hidrocarburi aromatice . . . . .	266
1. Hidrocarburi aromatice mononucleare . . . . .	266
Benzenul (266). Vibrații de valență $C-H$ (269). Vibrații de deformare în afara planului a legăturii $C-H$ ( $\gamma C-H$ ) (269). Compuși monosubstituiți ai benzenului (271). Compuși disubstituiți ai benzenului (273). Compuși polisubstituiți ai benzenului (276). Vibrații de deformare în plan ale legăturii $C-H$ ( $\beta CH$ ) (278). Vibrații de valență $C-C$ (278). Vibrații de inel (282). Absorbții caracteristice în regiunea $1660-2000\text{ cm}^{-1}$ (282). Vibrațiile legăturilor $C-H$ din catenele alchil-benzenilor (284).	
2. Hidrocarburi aromatice polinucleare . . . . .	284
3. Compuși cu schelet trifenil-metanice . . . . .	286
D. Cationi organici . . . . .	287
1. Carbocationi . . . . .	287
2. Ioni de oxocarboniu . . . . .	289
Bibliografie . . . . .	292
C a p. 2. Compuși halogenați . . . . .	299
1. Halogeno-alcani . . . . .	299
Vibrația de valență $C-H_{lg}$ (302).	
2. Halogeno-cicloalcani . . . . .	308
3. Compuși halogenați nesaturați . . . . .	310
4. Compuși di- și polihalogenați cu mai mulți atomi de halogen legați de același atom de carbon (312). Vibrațiile legăturilor $C-H$ (312) . . . . .	312
Bibliografie . . . . .	313
C a p. 3. Combinații hidroxilice (alcooli, fenoli) și derivați funcționali . . . . .	314
1. Compuși monohidroxilici . . . . .	315
Vibrația de valență $O-H$ (315). Alcooli monohidroxilici saturați (315). Legături de hidrogen între molecule de alcool (316). Legături de hidrogen între grupa $OH$ și alte grupe funcționale (317). Vibrația $\nu OH$ în analiza conformațională a ciclanolilor (320). Vibrația de valență $C-OH$ (322). Alcooli primari (323). Alcooli secundari (323). Alcooli secundari ciclici (324). Alcooli terțiari (325). Alcooli nesaturați și aromatici (325). Vibrația $\nu C-OH$ în analiza conformațională a ciclanolilor (325). Vibrația de deformare $OH$ (329).	
2. Alcooli di- și polihidroxilici . . . . .	329
Dioli aciclici (330). Dioli ciclici. Cicloalcan-dioli (334). Legături de hidrogen intermoleculare (340).	
3. Fenoli mono- și polihidroxilici . . . . .	342
4. Derivați funcționali ai alcoolilor . . . . .	343
a. Eteri . . . . .	345
Eteri alifatici saturați (345). Eteri nesaturați și aromatici (345). Grupa $OCN_2$ (346). Grupa $OC(CH_3)_2$ (346). Eteri ciclici (346). Eteri ciclici cu inel de trei atomi (346). Eteri ciclici cu inel de patru atomi (348). Eteri ciclici cu inel de cinci și șase atomi (348). Compuși cu punți oxidice (349).	
b. Cetali și acetali . . . . .	350
c. Peroxizi și hidroperoxizi . . . . .	351
Bibliografie . . . . .	353
C a p. 4. Combinații organice ale sulfului . . . . .	354
a. Tioalcooli, tiofenoli și tioacizi . . . . .	354
Legătura $S-H$ (354). Legătura $C-S$ (355). Legătura $S-S$ (355).	
b. Tioetere, tioamide . . . . .	355



e. Sulfonizi	
d. Acizi sulfonici și derivați	358
f. Săruri acizilor sulfonici (358). Clorura de azot sulfurică (358). Ionul sulfonat (358)	
c. Derivați acizului sulfuric	
f. Săruri acizilor sulfurici (358). Sulfizi de alchil (358). Sulfizi ciclici (358). Halura de acid sulfuric (354).	
f. Sulfoni	
g. Acizi sulfonici și derivați	
f. Sărurile acizilor sulfonici (360). Anacrid-acizi și derivați (360). Acizii sulfonici (361)	
h. Influența atomilor de sulf asupra vibrației de valență	
Legătura C-H (362). Legătura C-C (362). Legătura C-N (362). Legătura C=O (362)	
Bibliografie	
<b>C.a.p. 5. Combinații organice ale azotului</b>	363
A. Nitro-derivați	
a. Nitroderivați saturați	
Nitro-alkanii (366). Dinitroderivați (366)	
b. $\alpha$ -Halogeno-nitro-alkanii	
c. Nitro-esteri	367
Vibrațiile radicalului alchil (367)	
d. <i>aci</i> -Nitro-derivați	368
e. Nitro-alcene	368
f. Nitro-derivați aromatici	368
Vibrațiile legăturilor C-N (372)	
B. Nitrozo-derivați	372
Vibrația de valență N=O (374). Nitrozo-alkanii (374). Nitrozo-derivați aromatici (374)	
Frecvența $\nu_{NO}$ în dimerii nitrozo-derivaților ( $R-NO$ ) <sub>2</sub> (374).	
C. Derivați organici ai hidroxilaminei	375
D. Amine	376
Vibrații de valență N-H (377). Amine primare (377). Amine secundare (378). Amine secundare ciclice (379). Legături de hidrogen în amine (379). Legături de hidrogen intramoleculare (381). Efecte transanulare în amino-cetone ciclice (381). Vibrații de deformare N-H (383). Vibrații de valență C-N (383). Grupa $CH_3-N$ (384)	
E. Derivați ai aminelor	384
a. Sărurile aminelor	384
b. Aminoxizi	384
c. Nitramine	385
d. Nitrozamine	385
F. Azometine (Baze Schiff)	385
G. Azine	386
H. Azoxi-derivați	386
I. Azo-derivați	386
J. Diazo-derivați aromatici	387
a. Săruri de diazoniu	387
b. Diazo-alkanii, diazo-alcene	388
c. Diazo-cetone	389
d. Diazo-fenoli, diazo-naftoli (chinon diazide)	391
K. Azidi	392
L. Oxime	393
Vibrația de valență $\nu_{OH}$ (394). Vibrații $\nu_{C\equiv N}$ (394). Vibrația N-O (394). Formaldoxime (395). Dioximele (395). Vibrația $\nu_{OH}$ (396). Chinonoximele (396).	
M. Esterii acidului azotic (nitrați)	397
N. Esterii acidului azotos (nitriți)	398
Bibliografie	398

C a p. 6. Combinații carbonilice . . . . .	102
A. Aldehide . . . . .	103
1. Aldehide saturate alifatice . . . . .	104
Vibrația $\nu_{\text{C=O}}$ (104). Vibrația $\nu_{\text{C-H}}$ (104).	
2. Aldehide nesaturate . . . . .	104
Aldehide $\alpha, \beta$ nesaturate cu o dublă legătură (104). Vibrația de valență $\nu_{\text{C=O}}$ (105). Vibrația de valență $\nu_{\text{C=C}}$ (105). Aldehide polienice conjugate (105). Vibrația de valență $\nu_{\text{C=O}}$ (105). Vibrația de valență $\nu_{\text{C=C}}$ (106). Aldehide $\alpha, \beta$ nesaturate cu triplă legătură . . . . .	107
3. Aldehide aromatice . . . . .	107
B. Cetone . . . . .	108
1. Cetone alifatice saturate . . . . .	108
Vibrația $\nu_{\text{C=O}}$ (108). Vibrații $\text{C-H}$ (109).	
2. Cetone nesaturate . . . . .	110
Vibrația $\nu_{\text{C=O}}$ (110). Cetone nesaturate cu duble legături izolate (110). Cetone $\alpha, \beta$ nesaturate (110). Vibrația $\nu_{\text{C=C}}$ (114).	
3. Cetone aromatice . . . . .	116
Aril-alchil-cetone și diaril-cetone (116). Aril-achil-cetone (116). Diaril-cetone (116).	
4. Cetone mono- și policiclice . . . . .	120
5. Cetone biciclice și policiclice cu punte . . . . .	123
Vibrația $\nu_{\text{C=O}}$ (423). Vibrația $\text{C-H}$ (423).	
6. Chinone . . . . .	125
Vibrații $\nu_{\text{C=O}}$ (425). Alte vibrații în chinone (427). Vibrații $\nu_{\text{C=C}}$ (427).	
C. Combinații cu alte funcțiuni alături de carbonil . . . . .	127
1. Aldehide $\alpha$ -halogenate . . . . .	128
2. Cetone $\alpha$ -halogenate . . . . .	131
3. Ciclanone $\alpha$ -halogenate . . . . .	135
4. Hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone . . . . .	135
Vibrația $\nu_{\text{C=O}}$ (435).	
D. Combinații dicarbonilice . . . . .	138
Combinații 1,2-dicarbonilice (438). Combinații 1,3-dicarbonilice (438). Tautomeria ceto-enolică (441)	
Bibliografie . . . . .	142
C a p. 7. Combinații carboxilice și/și carboxilici . . . . .	146
A. Acizi carboxilici saturați . . . . .	148
1. Vibrațiile grupei $\text{COOH}$ . . . . .	148
Vibrația de valență $\nu_{\text{C=O}}$ (148). Frecvența $\nu_{\text{C=O}}$ (148). Vibrația de valență $\nu_{\text{C-O}}$ (148). Frecvența $\nu_{\text{C-O}}$ (148). Vibrația de valență $\nu_{\text{O-H}}$ (148). Alte vibrații ale grupei carboxil (153).	
2. Vibrațiile radicalului hidrocarbonat . . . . .	154
Vibrații de valență $\nu_{\text{C-H}}$ (154). Vibrații de for- fecare (154). Caracterizarea vibra- țiilor individuale ale seriei (454). Acizi ramificați în poziția $\alpha$ (456).	
B. Acizi nesaturați cu dublă legătură . . . . .	156
1. Acizi $\alpha, \beta$ nesaturați . . . . .	156
Vibrații de valență $\nu_{\text{C=O}}$ (156). Vibrații de deformare $\text{C-H}$ (158).	
2. Acizi nesaturați cu duble legături izolate . . . . .	158
Vibrații de valență $\nu_{\text{C=O}}$ (158). Vibrații de valență $\nu_{\text{C=C}}$ (160). Vibrații de defor- mație $\text{C-H}$ (160).	
C. Acizi nesaturați cu triplă legătură . . . . .	161
Vibrații de valență $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (461).	
D. Acizi aromatici . . . . .	162
Vibrații de valență $\text{C-O}$ (162). Alte frecvențe caracteristice ale grupei carboxil (463).	
E. Ionul carboxilat . . . . .	164





	529
C.a.p. 10. Hidrați de carbon . . . . .	
D-Glucopiranoza (530), Deoxizaharuri (532) Zaharuri cuinel: fructoza (532), Celuloza și derivati săi (532)	533
Bibliografie . . . . .	534
C.a.p. 11. Aminoacizi, Peptide și proteine . . . . .	534
A. Aminoacizi . . . . .	
Vibrațiile grupelor $NH_2$ (535), Vibrațiile grupelor $COO$ (536), Vibrațiile grupelor $COOH$ (536), Vibrațiile grupelor $NH_2$ (537), Vibrațiile grupelor $OH$ (537), Vibrațiile radicalilor R (537), Izomerii optici (537), Săruri complexe ale aminoacizilor (538)	538
B. Peptide și proteine . . . . .	
Frecvențe caracteristice (539), Poliglamuri (539), Dierisul al (542), Forme extinse (543), Forme ciclice (543), Forme izomere (545), Declarația (547)	549
Bibliografie . . . . .	
C.a.p. 12. Combinații heterociclice cu caracter aromatic . . . . .	551
a. Compasi cu inele de structura mono heterociclice . . . . .	552
b. Compasi cu inele de șase atomi mono heterociclice . . . . .	552
Chinolina (553), Acridina și derivați (553)	
c. Efectul inelului heterociclic asupra vibrațiilor grupelor funcționale . . . . .	556
Bibliografie . . . . .	557
Anexe . . . . .	560
Index alfabetic . . . . .	569

## INTRODUCERE

Radiațiile *infraroșii* au fost descoperite de Frederic William Herschel în anul 1800. Încercînd să stabilească (prin măsurarea temperaturilor) tipul puternic radianțe în diferite regiuni ale spectrului solar, el a constatat că unul dintre termometrele marilor, situat în regiunea dincolo de roșu, arată valoarea cea mai înaltă (fig. 1, 1). În felul acesta s-a pus în evidență pentru prima oară, existența unei radiații nevizibile, caracterizate mai ales prin proprietățile lor calorice. Denumirea *radiație calorică*<sup>1</sup> este datorită atât acțiunii fiziologice subiective, cât și faptului că sursele de infraroșu sînt corpuri puternic încălzite. Această denumire este improprie; orice radiație electromagnetică, vizibilul, ultravioletul și chiar razele X, se transformă, în cea mai mare parte, în căldură în momentul absorbției sale în substanță. Efectul este însă mai puternic în infraroșu, deoarece maximum de energie emisă de sursele obișnuite (corpuri incandescente) se află chiar în această regiune a spectrului<sup>2</sup>.

La 35 ani după descoperirea lui Herschel, Ampere recunoștea că radiațiile infraroșii se propaga, se reflectă, se refractă, interferează și se polarizează întocmai ca razele luminoase, de care diferă numai prin valorile mai mari ale lungimilor de undă.

Unitatea de măsură utilizată, de obicei, în fizică și tehnică pentru lungimea de undă  $\lambda$ , în domeniul infraroșu, este micronul  $\mu$ <sup>3</sup>. Frecvența  $\nu'$  a vibrațiilor este dată de relația:

$$\nu' = \frac{c}{\lambda}, \quad (0.1)$$

în care  $c = 2,99776 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ , este viteza lumini în vid (circa  $3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Unitatea de măsură a frecvenței este hertz-ul (simbolul Hz)<sup>4</sup>. O radiație avînd

<sup>1</sup> Se pare că denumirea de *infraroșu* este datorită lui Becquerel (1860), în opoziție cu cea de *caloricul*, menționată de Stokes în anul 1852.

<sup>2</sup> E încălzind în întinerie un corp, de exemplu o vergea de carbon de siliciu în cîmp electric prin trecerea unui curent electric cu intensitate crescîndă, ne dăm seama de existența unei radiații, cu mult înaltă de a o vedea, datorită senzației de căldură pe care aceasta o provoacă. Atunci cînd corpul depășește 500°C, ochiul adaptat la întuneric percepe razele infraroșii vizibile. Pe măsură ce temperatura crește, corpul devine din ce în ce mai strălucitor, trecînd de la roșu închis la roșu aprins, apoi, prin galben deschis, spre alb. La acest moment temperatura depășește 1500°C. Energia maximă emisă de acest corp se află în domeniul infraroșu (vezi mai departe, la surse de infraroșu).

<sup>3</sup>  $1 \mu = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^3 \text{ nm} = 10^4 \text{ Å}$ .

<sup>4</sup>  $1 \text{ Hz} = 1 \text{ per secundă} = 1 \text{ s}^{-1}$ .

lungimea de undă de  $10\mu$  (din infraroșul mijlociu) are o frecvență de  $3 \cdot 10^{13}$  Hz. Pentru a evita utilizarea unor numere atât de mari, păstrându-se o mărime proporțională cu frecvența<sup>1</sup> se întrebuițează numărul de unde cuprins într-un interval de 1 cm. Această mărime se notează cu  $\nu$ ,  $\tilde{\nu}$  sau uneori tot cu  $\nu'$  și se numește *număr de undă*. Numărul de undă este inversul lungimii de undă în vid; unitatea de măsură a numărului de undă este inversul centimetrului ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$$\nu [\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\lambda [\text{cm}]} = \frac{10000}{\lambda [\mu]} \quad (0.2)$$

Din relațiile (0.1) și (0.2) rezultă:

$$\nu = \frac{\nu'}{c}; \quad \nu' = \nu c. \quad (0.3)$$

Așadar, în cazul exemplului de mai sus, lungimea de undă  $\lambda$  de  $10\mu$  îi corespunde frecvența  $\nu'$  de  $3 \cdot 10^{13}$  Hz și un număr de undă  $\nu$  de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Numărul de unde pe centimetru este deseori folosit ca o măsură a frecvenței. Se spune, de exemplu, că vibrația de valență simetrică a grupei  $\text{CH}_2$  are o „frecvență” de  $2853 \text{ cm}^{-1}$ . Este însă impropriu folosirea expresiei „număr de undă” în locul unității „ $\text{cm}^{-1}$ ”, de exemplu  $1000$  „numere de undă” în loc de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

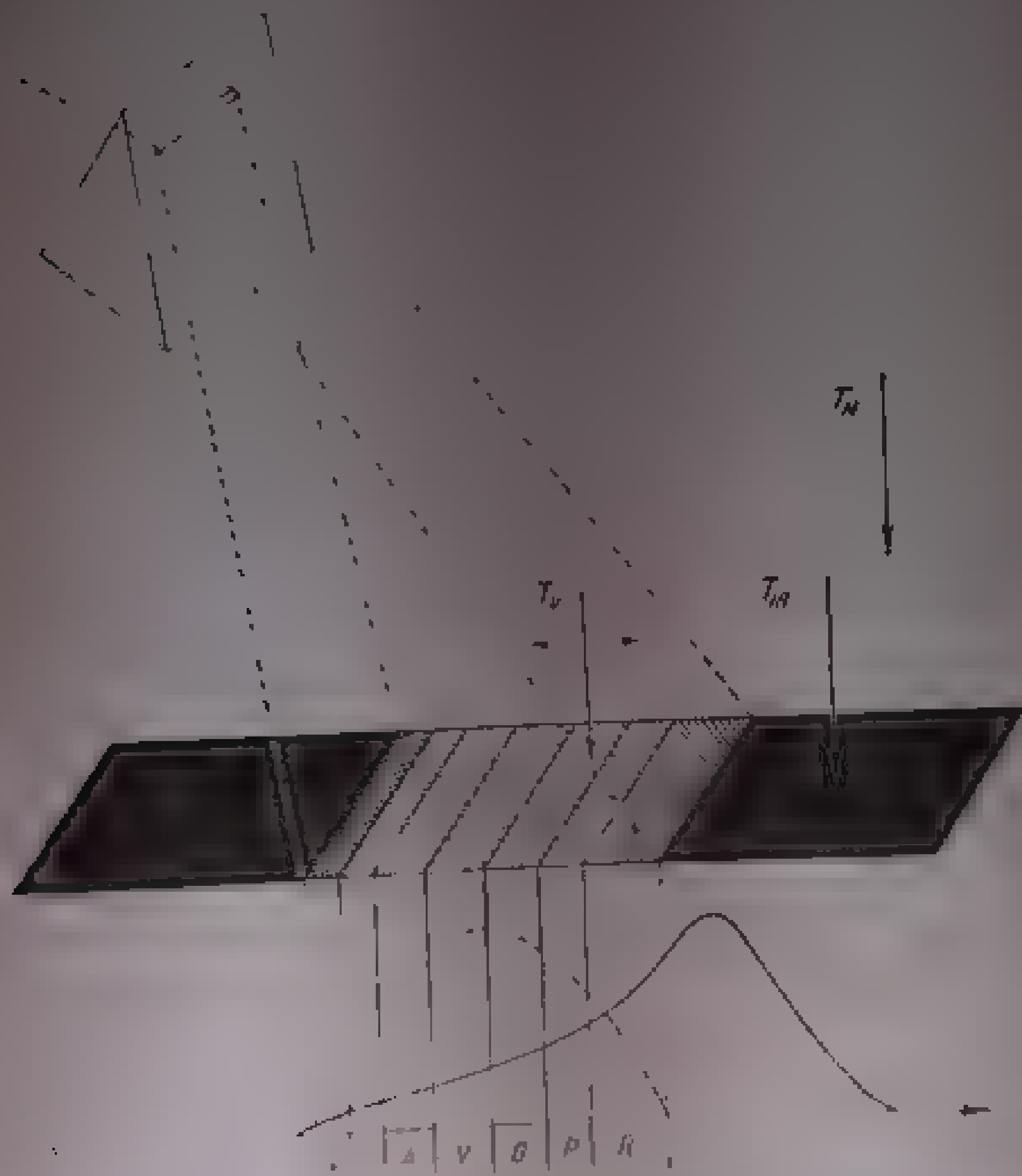


Fig. 1. Relația dintre lungimea de undă, frecvența și numărul de undă. Curba reprezintă evoluția relativă a intensității unei linii spectrale în funcție de aceste mărimi.

Valoarea lui  $\nu$  variază în funcție de indicele de refracție al mediului în care se propagă, în timp ce frecvența este constantă, rezultă că lungimea de undă și numărul de undă al unei radiații electromagnetice au, în medii diferite, valori diferite. Corecția valorilor măsurate în aer ( $\nu_{\text{aer}}$ ) față de vid ( $\nu_{\text{vid}}$ ), extrem de mică, este lipsită de importanță pentru lucrările curente; astfel, la o valoare  $\nu_{\text{aer}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$ , corecția  $\nu_{\text{aer}} - \nu_{\text{vid}} = 0,13 \text{ cm}^{-1}$ , iar pentru  $\nu_{\text{aer}} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{aer}} - \nu_{\text{vid}} = 0,13 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Unitatea de frecvență „fresnel”, egală cu  $10^{12}$  Hz, nu a fost adoptată în cazul curent.



Deoarece, conform relației fundamentale Planck-Einstein energia  $E$  a unei cuante este:

$$E = h\nu' = h\nu c,$$

unde  $h$ , constanta lui Planck, este egală cu  $6,6249 \cdot 10^{-27}$  erg·s, în spectroscopie se folosește deseori numărul de undă ca o măsură a energiei:  $1 \text{ cm}^{-1} = 1,9861 \cdot 10^{-16} \text{ erg} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 2,8590 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol}$ .

Măsurarea lungimilor de undă în domeniul infraroșu a constituit mult timp o problemă dificilă din cauza lipsei unor mijloace corespunzătoare de detectare. Construirea unor receptori foarte sensibili și, de asemenea, unor metode eficiente au permis detectarea unor radiații infraroșii care, din cauza surselor mari; pe de altă parte au fost produse, cu ajutorul unor generatori electrice, unde hertziene având o lungime de undă de ac. k și o. m. de dimensiune. Prin măsurarea progresivă a lungimilor de undă hertziene se regăsesc, așadar, proprietăți stabilite prin mărirea progresivă a lungimilor de undă proprii infraroșului și invers. Stabilirea existenței acestei regiuni intermediare (de suprapunere) între radiațiile infraroșii și undele radio a dus la completarea întregului tablou al spectrului electromagnetic, de la lungimile de undă extrem

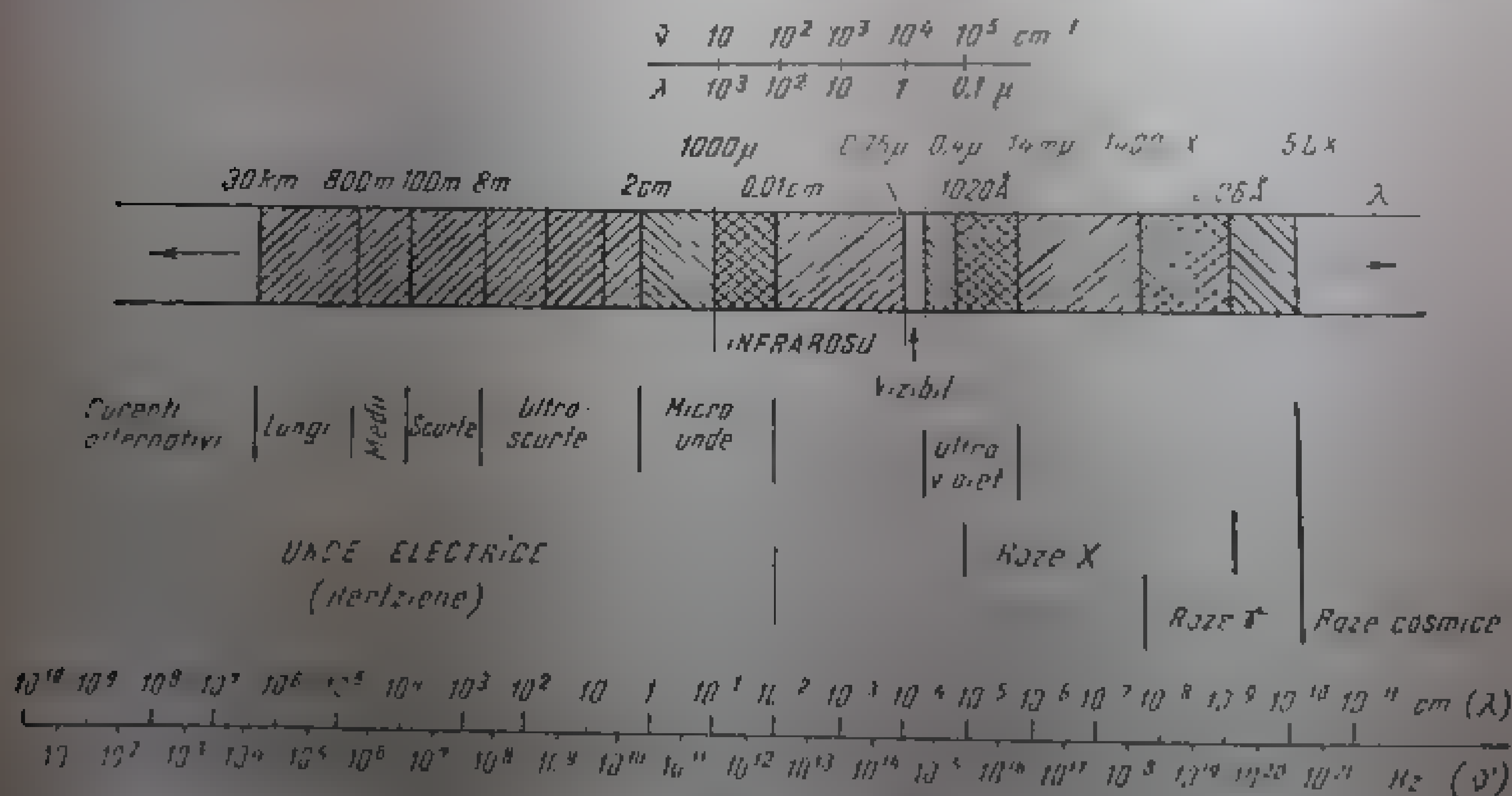


Fig. 1.2 Spectrul electromagnetic

de mici (0,005 Å), corespunzătoare radiațiilor emise de corpurile radioactive, până la lungimile de mai multe mii de metri ale undelor hertziene.

Limita inferioară a domeniului infraroșu (granița cu vizibilul) în spectrul electromagnetic (fig. 1.2) a fost stabilită la 0,76  $\mu$  utilizându-se criteriul sensibilității ochiului omenesc. Așa cum s-a arătat, limita superioară, greu de precizat, atinge lungimi de undă de ordinul sutelor de micromi. Este un vast

domeniu care cuprinde aproximativ 10 octave<sup>1</sup> față de 1 ale ultravioletului propriu-zis și mai puțin de una pentru vizibil.

Energile radiațiilor din primele octave ale domeniului infraroșu sînt de același ordin de mărime cu energiile de rotație și vibrație moleculară (circa 0,002-1,25 eV). Sînt, deci, de așteptat interacțiuni importante între radiațiile infraroșii și materie. De exemplu, la incidența unui fascicul de radiații infraroșu de o anumită frecvență, asupra unei molecule, pot avea loc două fenomene: dacă molecula vibrează cu o frecvență diferită de a undelor incidente, radiațiile trec mai departe fără a interacționa; dacă însă molecula vibrează cu aceeași frecvență, ea absoarbe, în anumite condiții, o parte din energia radiantă trecînd la un nivel energetic superior (într-o stare excitată). Această tranziție este discontinuă (cuantificată) și se manifestă prin mărirea amplitudinii oscilațiilor. Energia absorbită se exprimă ca diferență între energiile celor două nivele între care s-a produs tranziția; ea poate fi măsurată prin diferite sisteme spectrofotometrice (v. descrierea aparatelor în partea a doua).

Fenomenul descris este absorbția prin rezonanță<sup>2</sup>; el stă la baza utilizării analitice a spectroscopiei în infraroșu în fizică, chimie și în toate domeniile științelor bazate pe cunoașterea proceselor fizico-chimice (medicină, farmacie, biologie, industrie corespunzătoare etc.). Reprezentarea grafică a absorbției radiațiilor de către substanță, în funcție de frecvență sau lungime de undă, constituie spectrul de absorbție al acelei substanțe (vezi p. 110). Chimia organică folosește aproape exclusiv studiul spectrelor de absorbție.

Electrodinamica clasică și teoria cuantică modernă arată că interacțiunea radiațiilor cu substanța (vezi p. 28), manifestată fie prin absorbție, fie prin emisie, nu este posibilă decît dacă este însoțită de o variație a *momentului de tric de dipol*. Sînt deci active în infraroșu numai acele vibrații sau rotații moleculare care conduc la o variație de *moment electric de dipol*. Toate celelalte sînt inactive în infraroșu. Unele dintre acestea pot deveni active în excentă prin efectul de difuziune moleculară a radiațiilor, fenomenul de bază al producției spectrelor Raman. Spectroscopia Raman reprezintă așadar o complement necesară a spectroscopiei în infraroșu.

Spectrele moleculare, în general, ne pun la dispoziție informații directe asupra structurii chimice și energiei moleculare care caracterizează mișcările electronice, vibraționale și de rotație (vezi p. 29). Studiul mișcărilor electronice a condus la cunoașterea structurii electronice a moleculei, de valoare fundamentală. Studiul frecvențelor vibraționale permite aprecierea, în multe cazuri cu mare precizie, a forțelor de legătură interatomice și a căldurilor de disociere. Studiul frecvențelor de rotație permite calcularea foarte exactă a distanțelor internucleare

<sup>1</sup> O octavă — noțiune folosită mai ales în acustică — este intervalul de frecvență cuprins între două valori care sînt legate printr-o relație de dublaj sau de jumătărire. Astfel, dacă o vibrație are o anumită frecvență, o vibrație în octavă are o frecvență de două ori mai mare sau de două ori mai mică. În spectroscopie, termenul de octavă se referă la energia de vibrație sau de rotație. Astfel, o vibrație în octavă are o energie de vibrație de două ori mai mare sau de două ori mai mică. Acest fenomen stă la baza încălzirii cu radiații infraroșu.

și contribuie esențial la cunoașterea geometriei moleculare. Așadar în prezent, alături de metodele clasice, care au fost dezvoltate cu metode relativ recent dezvoltate, ca spectroscopia de microonde, rezonanța magnetică nucleară, spectrometria de masă etc., spectroscopia în infraroșu constituie astăzi un important mijloc de investigații în chimia organică.

Deși radiațiile infraroșii au fost descoperite încă din anul 1800, abia după un secol au început primele cercetări spectroscopice în infraroșu. Acest lucru se datorește, în primul rând, unor dificultăți tehnice deosebite și lipsei unei baze teoretice complete. Primele patru decenii ale secolului al XIX-lea au constituit perioada de înlăturare a acestor dificultăți. Fundamentarea și dezvoltarea teoriei cuantice și a mecanicii ondulatorii au scos în evidență importanța deosebită a spectroscopiei în infraroșu în cercetarea structurii moleculare.

Prima ipoteză a existenței unei relații între spectrul infraroșu și structura chimică aparține lui Abney și Festing, care în 1881 au arătat că diferitele grupe funcționale se caracterizează prin benzi de absorbție în infraroșu, în așa măsură, încât apariția anumitor benzi în spectru corespunde în mod necesar prezenței anumitor grupe funcționale în moleculă. Alte cercetări ulterioare au demonstrat valabilitatea acestor ipoteze, nu numai în domeniul infraroșu foarte apropiat de vizibil în care lucraseră Abney și Festing ( $0,7 - 1,2\mu$ ), ci și în regiunile lungimilor de undă mai mari.

Prima „atribuire” a unei benzi a fost făcută de Julius în 1892 prin corelarea absorbției de la circa  $3000\text{ cm}^{-1}$  cu existența unei grupe metil în moleculă. O excepțională realizare experimentală este aceea a lui W.W. Coblentz, care a publicat între 1905 și 1908<sup>1</sup> un catalog cuprinzând spectrele de absorbție și de reflexie în infraroșu a numeroase substanțe.

Între anii 1919 și 1938 existau numai câteva zeci de spectrofotometre în infraroșu, utilizate, toate, în laboratoare de cercetare (mai ales laboratoare de fizică). Ulterior, spectroscopia în infraroșu a cunoscut o excepțională dezvoltare. După o statistică recentă, în 1947 numărul spectrofotometrelor în infraroșu era de câteva sute, în 1958 peste 3000, ajungând în 1960 la aproape 5000. Este foarte probabil ca în prezent să existe în lumea întreagă peste 10 000 de spectrofotometre în infraroșu, de diferite tipuri. Cea mai intensă utilizare a spectroscopiei în infraroșu are loc în domeniul chimiei organice, atât în cercetarea fundamentală cât și în industria chimică. Alături de aplicațiile analitice calitative și cantitative (identificarea, controlul purității și dozarea celor mai variati compuși organici), folosirea acestei metode în studiile de structură moleculară, cinetică chimică și mecanisme de reacție a dobândit o importanță deosebită.

<sup>1</sup> Lucrarea a fost receditată în 1962 de Putnam Elmer Corp., S. U. A.

# INTRODUCERE ÎN TEORIA SPECTRELOR INFRAROȘI

## CAPITOLUL I

## ELEMENTE DE TEORIE CUANTICĂ

Spectrele infraroșii sînt datorite mișcărilor de rotație și vibrație moleculară; bazele teoretice ale interpretării acestor spectre aparțin mecanicii clasice și mecanicii cuantice. Primul capitol al acestei părți prezintă elementele fundamentale ale teoriei cuantice și mecanicii ondulatorii, necesare pentru înțelegerea spectrelor infraroșii.

## 1. Spectre atomice. Teoria lui Bohr

a. **Stări staționare. Condiții cuantice.** Modelul nuclear al atomului, confirmat de experiențele fundamentale ale lui Rutherford asupra difuziunii particulelor  $\alpha$ , nu este în concordanță cu condițiile electrodinamicii clasice. Într-un astfel de model, electronul ar trebui să emită permanent radiații electromagnetice datorită accelerației căreia îi este supus în timpul rotirii sale în câmpul coulombian al nucleului; pierzîndu-și treptat energia, el ar trebui să „cadă” în cele din urmă pe nucleu. Se știe însă că atomul este un sistem stabil care nu emite radiații decît în anumite condiții. Pentru explicarea stabilității modelului planetar al atomului, Niels Bohr a emis ipoteza existenței unor *orbite electronice staționare*, caracterizate de stări energetice discrete, denumite *stări staționare*. Stările staționare sînt selecționate din infinitatea stărilor energetice posibile în mecanica clasică ținîndu-se seamă de anumite *condiții cuantice*. De exemplu, din toate *orbitele eliptice* posibile în cazul evoluției unui singur electron în câmpul coulombian al nucleului sînt ocupate numai acelea în care axa mare este proporțională cu pătratul unui număr întreg  $n$ , denumit *număr cuantic principal*. Axa mică este proporțională, prin intermediul aceluiași factor, cu produsul dintre  $n$  și un alt număr întreg  $l + 1$ ;  $l$  se numește *număr cuantic azimutal*;  $n$  poate lua valorile întregi 1, 2, 3, .... Pentru o anumită valoare a lui  $n$ ,  $l$  poate lua numai valorile 0, 1, 2, 3, ...,  $n - 1$ . Pentru caracterizarea unei anumite stări a electronului sînt necesare în total patru numere cuantice. Celelalte două numere cuantice, *numărul cuantic magnetic*  $m_l$  și *numărul cuantic de spin*  $m_s$ , sînt legate de *momentul magnetic orbital* și de *momentul de rotație proprie* a electronului. Conform *principiului de exclusiune al lui Pauli*, într-un atom nu pot exista doi electroni avînd toate cele patru numere cuantice identice; ei trebuie să difere cel puțin prin unul dintre acestea. Pe aceeași orbită, determinată de numerele cuantice  $n$ ,  $l$  și  $m_l$ , pot exista așadar cel mult doi electroni care trebuie să aibă numere de spin opuse.



b. **Regula frecvenței.** Așa cum s-a arătat, contrar condițiilor electro-dinamicii clasice, atomul nu emite radiații electromagnetice atît timp cît electronul se deplasează pe una din orbitele sale permise.

Emisia de radiație are loc numai cînd, datorită unei cauze oarecare, electronul pierde energie în urma trecerii sale de pe o orbită inițială cu energia  $E_i$ , pe o altă orbită avînd energia finală  $E_f$  mai mică decît  $E_i$ . Acest fenomen poartă denumirea de *salt cuantic*. Energia radiației emise sub formă de *cuante de lumină* (fotoni) corespunde diferenței dintre energiile celor două stări între care s-a produs saltul cuantic:

$$h\nu' = E_f - E_i. \quad (1.1)$$

Expresia (1.1) reprezintă cel de-al doilea postulat al teoriei lui Bohr, cunoscut sub denumirea de *condiție* sau *regulă a frecvenței*. Conform acestui postulat, frecvența radiației emise este dată direct de diferența dintre energia stării finale și energia stării inițiale a electronului. Regula frecvenței este valabilă și pentru *absorbția de radiații*. În acest caz, însă, saltul cuantic (tranziția) producîndu-se de la un nivel inferior la un nivel superior ( $E_f > E_i$ ), sistemul dobîndește energie și expresia (1.1) are o valoare pozitivă. Tranzițiile nu pot avea loc între oricare dintre nivelele existente. Ele sînt limitate de *reguli de selecție*, conform cărora sînt *permise* numai anumite variații ale numerelor cuantice care determină nivelul celor două stări. Toate celelalte tranziții sînt *interzise*.

Fiînd scămă de relațiile (0.3) și (1.1), numărul de undă al radiației emise sau absorbite este dat de diferența:

$$\nu = \frac{E_f}{hc} - \frac{E_i}{hc}, \quad (1.2)$$

Cele două termeni  $E_i/hc$  și  $E_f/hc$  ai diferenței poartă denumirea de *termeni spectrale*. În spectroscopia moleculară, denumirea de *termen spectral* este deseori folosită în loc de termen de *stare energetică* sau *stare cuantică*, iar valoarea termenului este expresă sinonimă cu *valoarea energetică*. Valoarea termenului din (1.2) este de fapt de valoare energetică divizată cu factorul  $hc$ .

În atomul de hidrogen sau în ioni hidrogenoizi ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ , ...) valorile posibile ale energiei  $E$  aferente stărilor staționare ale electronului sînt date de expresia:

$$E_n = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{\text{const}}{n^2} \quad (1.3)$$

în care  $n$  este numărul cuantic principal,  $\mu$  — masa redusă a sistemului electron-nucleu ( $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p) \approx m_e$ ),  $Z$  — numărul atomic.

În cazul mișcării unui singur electron (denumit uneori *electron optic*)<sup>1</sup> în jurul unui rest atomic care nu mai constituie o sarcină punctiformă, valorile energiei sînt date de expresia:

$$E_{nl} = -\frac{\mu e^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right) \quad (1.4)$$

<sup>1</sup> Electron cu număr cuantic principal mai mare decît numerele cuantice principale ale celorlalți electroni. Acest electron este suficient de slab legat de atom pentru a putea să efectueze un salt cuantic.

în care  $a$ , corecția lui Rydberg, dependentă de numărul cuantă azimutal  $l$ , tinde rapid către zero o dată cu creșterea lui  $l$ . Zeste aici sarcina restului atomic calculată prin diferența dintre numărul atomic al elementului respectiv și numărul electronilor restului atomic. Reiese că valorile energiei, deci și valorile termenilor spectrali, sînt funcții ale numerelor cuantice. Numărul de undă al radiației emise sau absorbite poate fi exprimat așadar ca o funcție a numerelor cuantice (ale stării finale și ale stării inițiale). Introducînd în expresiile (1.3) și (1.1) diferite valori ale numerelor cuantice  $n$ , respectiv  $n$  și  $l$  și făcîndu-se diferențele termenilor spectrali corespunzător, se obțin bine-cunoscutele *serii* de linii (Lyman, Balmer, Paschen, Brackett, Pfund etc.) care constituie spectrele diferitelor specii de atomi sau atomi ionizați (hidrogen, litiu etc.).

c. **Principiul corespondenței.** Al treilea postulat al lui Bohr arată că pentru valori suficient de mari ale numerelor cuantice sînt în egală măsură aplicabile atît legile teoriei cuantice, cît și cele clasice. Într-adevăr, tranzițiile între nivelele de energie avînd numere cuantice mari nu modifică într-atît starea energetică a sistemului încît să se mai poată vorbi despre o discontinuitate propriu-zisă. Deoarece salturile cuantice sînt foarte mici se poate spune că în acest domeniu procesele sînt cuasicontinue. Principiul corespondenței face posibilă păstrarea, în teoria cuantică, a multor rezultate obținute pe cale clasică, mai ales în cazul calculelor de intensitate pentru care teoria cuantică nu a putut găsi o soluție.

## 2. Mecanica ondulatorie

Legile mecanicii clasice (newtoniene) sînt aplicabile numai la corpurile de mărime obișnuită. Particulele materiale extrem de mici (de dimensiuni submicroscopice) nu se mai supun acestor legi. Deoarece însăși teoria lui Bohr s-a dovedit a fi insuficientă pentru definirea fizico-matematică a comportării particulelor elementare, a apărut necesitatea revizuirii bazelor teoriei cuantice și a concepțiilor despre natura particulelor.

În 1924, Louis de Broglie a emis ipoteza că oricărui corpuseul material i se poate asocia o undă. Lungimea undei asociate este legată de cantitatea de mișcare  $p$  a corpuseculului prin relația:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.5)$$

în care  $p = mv$  (masă  $\times$  viteză).

Acest postulat, care atribuie materiei un dublu caracter, corpuscular și ondulatoriu, constituie fundamentul mecanicii cuantice (Heisenberg, 1925) și al mecanicii ondulatorii (Schrödinger, 1926).

a. **Ecuația lui Schrödinger.** În mecanica cuantică, renunțîndu-se la descrierea clasică a unui mobil prin poziția și viteza sa, se afirmă că tot ce se poate ști despre o particulă în mișcare se reduce la cunoașterea unei funcții matematice complexe de coordonate și de timp:

$$\Psi(x, y, z, t) \quad (1.6)$$

denumită *funcție de undă* a particulei. Conținând numărul  $i$ , funcția de undă are o valoare imaginară. Numai pătratul modulului său este real și are un sens fizic; el reprezintă probabilitatea prezenței particulei la timpul  $t$  în punctul de coordonate  $x, y, z$ .

În felul acesta noțiunea de *orbită* a lui Bohr se pierde; ea este înlocuită de imaginea unui *nor electronic* a cărui densitate este proporțională cu probabilitatea existenței particulei în domeniul respectiv. În cazul simplu al mișcărilor sinusoidale se pot scrie relațiile:

$$\Psi = \zeta \sin 2\pi\nu' t$$

sau

$$\Psi = \zeta \cos 2\pi\nu' t$$

prin combinarea cărora rezultă:

$$\Psi = \zeta e^{-2\pi i\nu' t} \quad (1.7)$$

unde  $\zeta$  este amplitudinea mișcării.

Pentru mișcarea unei singure particule punctiforme de masă  $m$ , în care amplitudinea depinde numai de coordonatele  $x, y$  și  $z$ , Schrödinger a formulat ecuația:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (E - V)\psi = 0, \quad (1.8)$$

în care energia totală a particulei  $E = h\nu'$ ;  $V$ , energia potențială, este dat de expresia folosită în teoria clasică.

Pentru un număr  $N$  de particule, ecuația lui Schrödinger (1.8) ia forma:

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + (E - V)\psi = 0, \quad (1.9)$$

în care amplitudinea  $\psi$  depinde de cele  $3N$  coordonate de poziție  $x_k, y_k, z_k$  și  $m_k$  este masa particulei  $k$ .

Asadar, rezultă din mișcarea unei particule se rezumă, în mecanica ondulatorie, în determinarea unei funcții  $\psi(x, y, z)$  care reprezintă soluția ecuației (1.9) pentru  $N=1$ . Această funcție trebuie să fie continuă, uniformă și limitată în tot domeniul de existență al particulei, a trebuie să se anuleze la limitele domeniului.

O ecuație cu derivate parțiale liniare de forma ecuației lui Schrödinger are soluții particulare de mai sus decât pentru numirile valori ale constantei  $E$ , denumite *valori proprii* ale ecuației. Fiecărui valori îi corespunde o *funcție proprie*. Când  $n$  funcții proprii corespund aceleiași valori proprii se spune că există o *degenerare de ordinul  $n$* .

Valorile proprii reprezintă energiile particulei în stările sale staționare. Căci era un postulat în teoria lui Bohr a dobândit, în mecanica ondulatorie, o semnificație matematică.

a. **Interacțiunea radiațiilor cu substanța.** Interacțiunea unei radiații electromagnetice avind intensitatea câmpului electric  $E^*$  cu un sistem atomic este, în primă aproximație, interacțiunea cu dipolmomentul electric  $\hat{M}$  al



sistemului<sup>1</sup>. Momentul electric este egal cu produsul dintre suma sarcinilor electrice pozitive (sau negative)  $e$  ale sistemului și vectorul distanță  $r$  dintre centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative:

$$\vec{M} = e \cdot \vec{r} \quad (1.10)$$

ca componente:

$$M_x = e \cdot r_x, \quad M_y = e \cdot r_y, \quad M_z = e \cdot r_z \quad (1.11)$$

Radiația electromagnetică incidentă influențează sistemul cu câmp electric variabil modificând astfel momentul electric și implicit starea sistemului.

Deoarece valoarea intensității câmpului electric  $E$  este o funcție periodică, variația momentului electric este și ea în aceeași măsură periodică (v. p. 39). În urma interacțiunii, radiația sistemului revine la starea precedentă de tranziție corespunzător saltului cuantic  $\Delta$  specificat în  $\Delta$  încluzând energia de acțiune  $\vec{M} \cdot \vec{E}$  în ecuația undelor se găsește că probabilitatea unei tranziții între două stări  $n$  și  $m$  datorită interacțiunii (emisiei sau absorbției) este proporțională cu pătratul anumitor mărimi vectoriale  $\vec{R}^{nm}$  care sunt elementele matriciale ale momentului electric de tranziție, denumit pe scurt *moment de tranziție*. Dacă  $\vec{R}^{nm} \neq 0$ , tranziția este posibilă (*permisă*). Dacă  $\vec{R}^{nm} = 0$ , tranziția este *interzisă*.

De exemplu, în cazul unui sistem cu un singur electron toate valorile  $\vec{R}^{nm}$  sînt nule, afară de acelea pentru care numerele cuantice  $l$  ale stărilor  $n$  și  $m$  diferă între ele cu o unitate:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (1.12)$$

Regăsim astfel *regula de selecție* din teoria lui Bohr (vezi p. 26).

### 3. Spectre moleculare

Spre deosebire de atom, molecula reprezintă un sistem mai complex în care nu mai este posibil să se considere întreaga masă concentrată într-un singur punct; masa moleculei este repartizată practic în nucleele atomilor componenți, considerate ca puncte materiale. Aceasta conferă moleculei un număr mai mare de *grade de libertate*. Într-adevăr, molecula posedă *momente de inerție de rotație*, inexistente în atom; pe de altă parte, în moleculă devin posibile și *mișcări relative ale atomilor*. Molecula este deci caracterizată nu numai de *energia electronică* și de *translație*, ci și de energia sa de *rotație* și *vibrație*.

Într-o primă aproximație, energia totală a unei molecule poate fi considerată ca o însumare a energiilor sale electronice  $E_e$ , de vibrație  $E_v$ , de rotație  $E_r$  și de translație  $T$ :

$$E = E_e + E_v + E_r + T. \quad (1.13)$$

Mișcarea de translație are un caracter continuu (nu poate fi cuantificată); această formă de energie nu intră în joc direct la emisia sau absorbția radiațiilor.

<sup>1</sup> Este posibilă și interacțiunea cu dipolmomentul magnetic sau momentul cuadrupolar al sistemului etc. Probabilitatea acestor interacțiuni este însă mult de mică, fapt care sînt practic neglijabile.

cu  $\Delta = h \cdot \nu$

Celelalte forme de energie sînt, toate, cuantificate; cu alte cuvinte, molecula nu poate avea decît anumite stări de rotație, de vibrație sau electronice. Ca și atomul, molecula poate trece de la o stare energetică inferioară la o stare energetică superioară prin absorbția unei cuante de lumină a cărei energie este egală cu diferența energiilor celor două stări.

Energiile înmagazinate de moleculă sub formă de energie de rotație sînt mici; diferența de energie dintre două stări (nivele) de rotație este deci și ea mică. În consecință, energia (frecvența) cuantelor necesare unei tranziții între aceste nivele este de același ordin de mărime; cuantele respective aparțin domeniului microundelor și infraroșului îndepărtat (peste  $30\mu$ ). Energiile mișcărilor de vibrație sînt considerabil mai mari; diferența de energie dintre două stări (nivele) de vibrație este în mod corespunzător mai mare. Cuantele absorbite în timpul unor tranziții de vibrație fac parte din domeniul infraroșu mijlociu (circa  $3 - 30\mu$ ) sau infraroșu apropiat ( $0,76 - 3\mu$ ). Energiile cele mai mari se manifestă în cazul tranzițiilor electronice. Cuantele respective aparțin domeniului vizibil ( $0,4 - 0,76\mu$ ) și ultraviolet<sup>1</sup> (sub  $0,4\mu$ ).

În cazul unor tranziții în care intervin nivele superioare de energie apar simultan tranziții în care intervin nivele inferioare. De exemplu, tranziția de la o stare de vibrație la alta este întotdeauna însoțită de tranziții de rotație, iar tranzițiile electronice sînt însoțite atît de tranziții de vibrație cît și de rotație. Din această cauză, unei tranziții de la un nivel de vibrație la altul nu-i corespund cuante de o singură frecvență, ci o serie de cuante de frecvențe diferite, apropiate între ele, corespunzătoare diferitelor tranziții de rotație concomitente. Spectrele de vibrație moleculară sînt deci mult mai complicate decît spectrele de rotație pură: ele poartă de fapt denumirea mai corectă de spectre de rotație-vibrație. În mod evident, cel mai complicat aspect îl au spectrele electronice.

În timp ce spectrele atomice de emisie (în ultraviolet și vizibil) sînt constituite din linii care la început sînt mult distanțate una de alta și apoi converg pu-cu-cu la un anumit cap de bandă, în spectrele de vibrație rotație ale gazelor liniile, aproape constante, sînt îngrămădite într-un domeniu spectral foarte îngust, formînd o bandă cu structură fină. De multe ori nu se pot observa decît conturul (anvelopa) acestor benzi.

În spectrele moleculelor în stare lichidă sau solidă nu se mai observă decît benzi mai mult sau mai puțin înguste, care exprimă o complexitate de tranziții energetice. Principalele forme și nomenclatura acestor benzi sînt cele mai importante caracteristici folosite în studiul spectroscopie al moleculelor organice.

Într-o primă aproximație, fiecare dintre cele trei forme de energie ale moleculei, menționate mai sus, poate fi tratată separat considerînd de fiecare dată ca celelalte două nu variază (au o valoare constantă). De fapt acest lucru este posibil numai în cazul rotației, deoarece energia necesară tranzițiilor de rotație pură nu afectează starea de vibrație și electronică. În cazul tranzi-

<sup>1</sup> În cazuri cu totul excepționale (de exemplu la o serie de coloranți elaninici) au loc tranziții electronice și în infraroșul apropiat.

unilor de vibrație și electronice, procedeul are în care tot abstractul este adoptat numai în scopul simplificării modului de tratare teoretică. Aproximația este satisfăcătoare în cazul moleculelor biatomice, ea se aplică și la moleculele poliatomice des., în acestea, interacțiunile multiple dintre cele trei tipuri de mișcări dau un tablou mult mai complicat.

## CAPITOLUL 2

### SPECTRELE INFRAROȘII ALE MOLECULELOR BIATOMICĂ

Moleculele biatomice constituie cele mai simple modele pentru studiul teoretic al mișcărilor de rotație și vibrație moleculare. Ele oferă cel mai mult posibilitatea confruntării rezultatelor teoretice cu cele experimentale. De aceea, în spectroscopia moleculară, tratarea teoretică a spectrelor infraroșii ale moleculelor biatomice se face de obicei separat. Acest punct de vedere corespunde întru totul scopului lucrării de față de a prezenta numai o expunere rezumată a teoriei spectrelor infraroșii.

În capitolul al doilea se descriu întâi, separat, mișcările de rotație și vibrație moleculară, folosindu-se ca modele *rotatorul rigid*, *rotatorul nerigid*, *oscilatorul armonic* și *oscilatorul anarmonic*. Pentru tratarea teoretică a spectrelor respective se utilizează inițial formulele mecanicii clasice, aplicându-se apoi cuantificarea și metodele mecanicii ondulatorii. La sfârșitul capitolului se consideră interacțiunea mișcărilor de vibrație și rotație și se descriu spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor biatomice. Toate exemplele se referă la starea gazoasă, la presiuni suficient de mici pentru a se putea considera mișcările de rotație și vibrație libere de influențe exterioare (datorite vecinătății celorlalte molecule).

#### 1. Rotația moleculelor biatomice

*Distanța dintre atomi constantă*

a. **Rotatorul rigid.** Cel mai simplu model de moleculă biatomică îl constituie modelul de *halleră*, în care cei doi atomi sînt considerați ca puncte materiale de masă  $m_1$  și  $m_2$  unite printr-o axă rigidă, lipsită de greutate (fig. 1.3). Neglijarea dimensiunilor atomice este justificată de raza extrem de mică (circa  $10^{-12}$  cm) a nucleelor în care se concentrează practic toată masa atomului, distanța interatomică fiind de aproximativ 10000 de ori mai mare (circa  $10^{-8}$  cm). Eroarea impusă de condiția de rigiditate este și ea, foarte mică. Un astfel de sistem poate să se rotească în jurul a trei axe de coordonate perpendiculare între ele, a căror origine se află în centrul de greutate comun maselor  $m_1$  și  $m_2$ . Momentul de inerție în jurul axei internucleare este

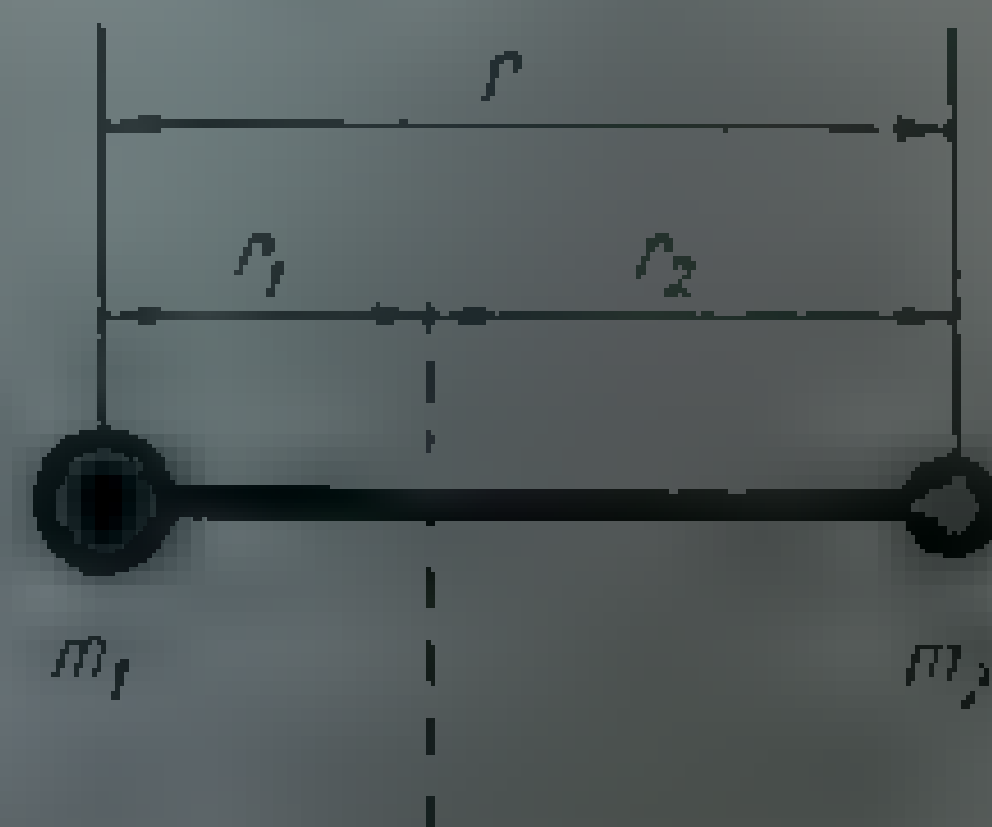


Fig. 1.3. Rotatorul rigid.





Acest sistem, echivalent cu cel menționat, poartă denumirea de *rotator rigid simplu*.

b. Nivelele de energie și spectrul rotatorului rigid simplu. În cazul rotatorului rigid simplu, ecuația lui Schrödinger este de forma<sup>1</sup>:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} \nabla^2 \psi = E \psi \quad (1.23)$$

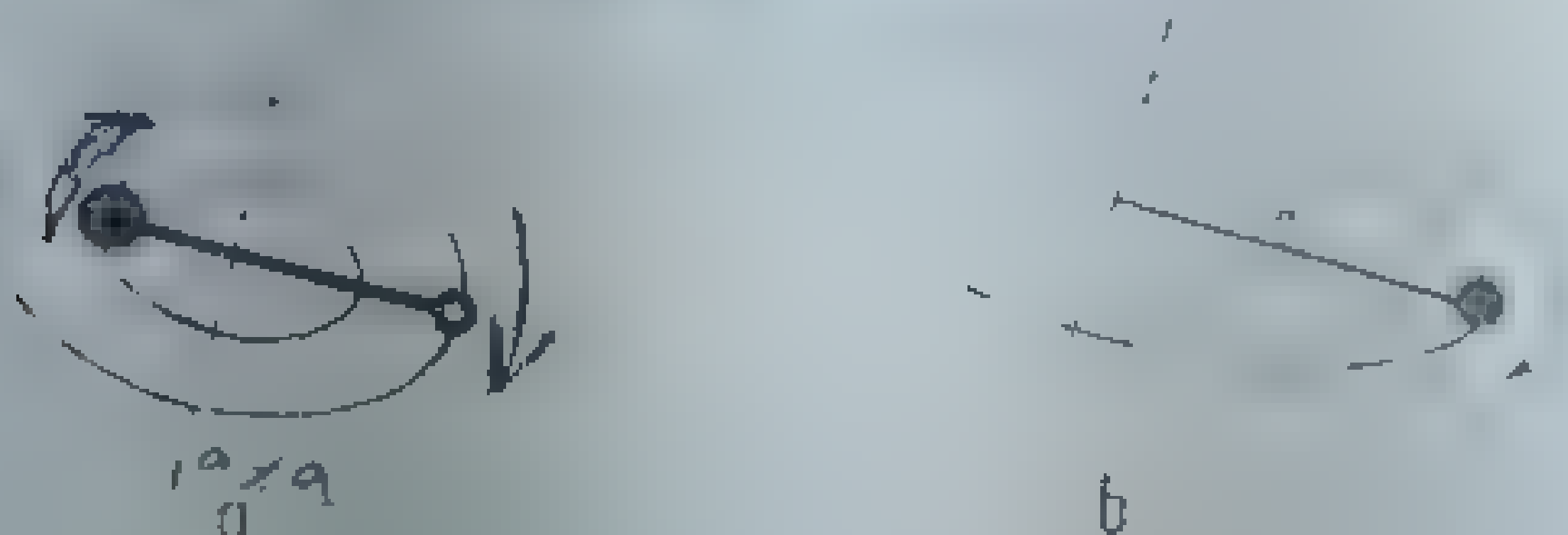


Fig. 1.4. Rotația unui sistem rigid.  
a - sistem de două puncte materiale; b - rotator rigid simplu

Valorile proprii (v.p. 28) ale acestei ecuații<sup>2</sup> sînt date de relația:

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} = B J(J+1) \quad (1.24)$$

în care  $J$ , numărul cuantic de rotație, poate lua numai valorile întregi 0, 1, 2, ...

Reiese deci că stările de energie ale rotatorului rigid formează o succesiune de nivele discrete; energia acestor nivele este proporțională cu pătratul lui  $J$  (fig. 1.5, a).

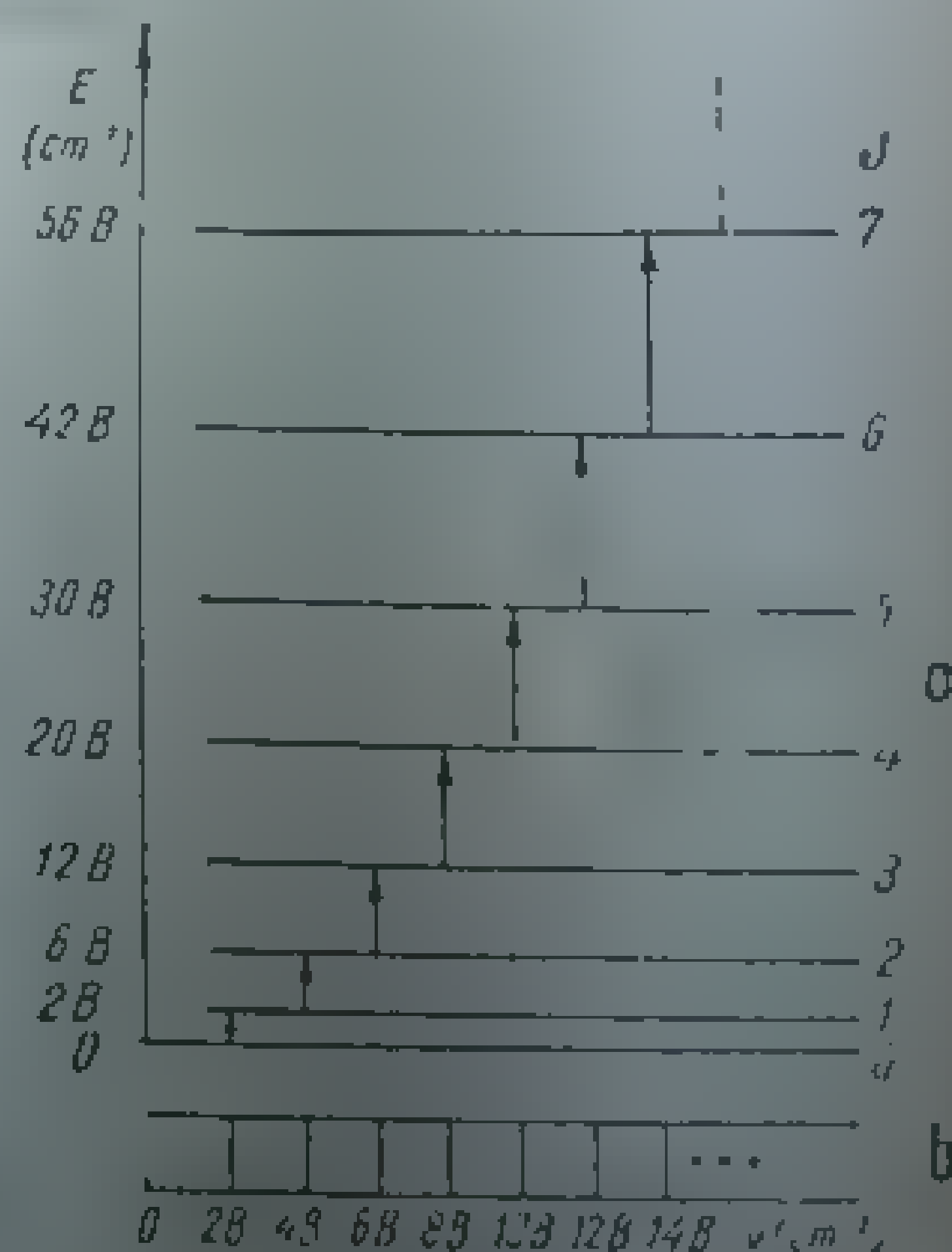
Conform relației (1.2), numărul de undă al radiației absorbite în timpul unei tranziții de rotație este dat de diferența termenilor spectrali corespunzători celor două nivele de energie între care s-a produs saltul cuantic.

Utilizînd valoarea energiei din relația (1.24) se obține, pentru termenul spectral de rotație, expresia:

$$F(J) = \frac{E_{rot}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) \quad (1.25)$$

Notînd:

$$\frac{h}{8\pi^2 c I} = B \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1.26)$$



expresia (1.25) devine:

$$F(J) = BJ(J+1) \quad (1.25 a)$$

$B$  se numește *constantă de rotație* și are valoarea  $(27,986, I) 10^{-42} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ .

Regula de selecție pentru rotație arată că sînt permise numai tranzițiile în care numărul cuantic variază cu o unitate:

$$\Delta J = \pm 1. \quad (1.27)$$

Prin urmare se poate exprima valoarea termenilor spectrali în funcție de un singur număr cuantic  $J$  atribuit stării inițiale; în acest caz, numărul de undă al radiațiilor absorbite este:

$$\begin{aligned} \nu &= F(J+1) - F(J) \\ &= B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) \\ &= 2B(J+1) \end{aligned} \quad (1.28)$$

unde  $J = 0, 1, 2, 3, \dots$

Din relația (1.28) reiese că *spectrul rotatorului rigid simplu* este constituit dintr-o serie de linii caracterizate prin diferența constantă  $2B$  dintre ele; prima linie este situată în poziția  $\nu = 2B$ , (fig. 1.5, b) și corespunde trecerii de la viteza de rotație zero, la prima stare de rotație permisă.

c. **Rotatorul nerigid.** Rotatorul rigid nu poate fi considerat un model perfect al moleculei biatomice în timpul rotației sale în jurul centrului de greutate. În realitate, din cauza forței centrifuge, distanța internucleară variază în funcție de viteza de rotație. Acest fapt sugerează necesitatea înlocuirii barei rigide cu un arc fără greutate, obținindu-se astfel un nou model, *rotatorul nerigid*.

d. **Nivelele de energie și spectrul rotatorului nerigid.** În cazul rotatorului nerigid, acțiunea forței centripete face ca pe măsură ce crește frecvența de rotație să crească distanța internucleară și, o dată cu aceasta, valoarea momentului de inerție. Aceasta duce la mășorarea corespunzătoare a valorii lui  $B$  (1.26) care nu este constantă. Termenul spectral al rotatorului nerigid este dat cu o aproximație satisfăcătoare de relația:

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B[1 - uJ(J+1)]J(J+1), \quad (1.29)$$

unde  $B[1 - uJ(J+1)]$  înlocuiește pe  $B$  din relația (1.25). Constanta  $B$  se obține din relația (1.26) dîndu-se lui  $I$  valoarea corespunzătoare energiei de rotație zero, valoarea coeficientului  $u$  este mult mai mică decît 1.

Notînd

$$uB = D_{cf},$$

termenul spectral de rotație al rotatorului nerigid este:

$$F(J) = BJ(J+1) - D_{cf}J^2(J+1)^2. \quad (1.31)$$

Pentru valori nu prea mari ale lui  $J$ , influența factorului centrifugal  $D_{cf}$  este foarte mică. În fig. 1.6 sînt comparate nivelele de energie ale rotatorului nerigid (linia continuă), obținute pentru valori exagerate ale lui  $D_{cf}$ , cu nivelele



de energie ale rotatorului rigid (linia întreruptă). Chiar în acest caz, pentru valori ale lui  $J$  mai mici decât 6 influența factorului centrifugal  $D_{cf}$  este atât de mică încât nu mai poate fi redată în desen.

Regula de selecție  $\Delta J = \pm 1$  este aplicabilă și în cazul rotatorului nerigid, în consecință, numărul de undă al radiațiilor absorbite de rotatorul nerigid este dat de diferența termenilor spectrali învecinați:

$$\begin{aligned} \nu &= F(J+1) - F(J) \\ &= B(J+1)(J+2) - D_{cf}(J+1)^2(J+2)^2 - BJ(J+1) + D_{cf}J^2(J+1) - \\ &\quad - 2B(J+1) + 4D_{cf}(J+1)^3. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Rezultă că în spectrul infraroșu de rotație pura distanță dintre linii este constantă; ea se micșorează pe măsură ce numărul cuantic de rotație crește.  $D_{cf}$  fiind însă mult mai mic decât  $B$  ( $D_{cf} < 10^{-3}B$ ), efectul acesta este foarte redus. Corespondența între valorile calculate și valorile experimentale arată că modelul rotatorului nerigid este foarte potrivit pentru interpretarea spectrelor obținute în infraroșul îndepărtat. Din spectrele observate se pot obține date importante: cu ajutorul lui  $B$  (v.p. 33) se calculează momentul de inerție  $I$  (1.26) și distanța internucleară (1.21); constanta de rotație  $D_{cf}$  este o măsură a influenței exercitate de forța centrifugă și poate servi la stabilirea aproximativă a frecvenței de vibrație a moleculei (v.p. 43).

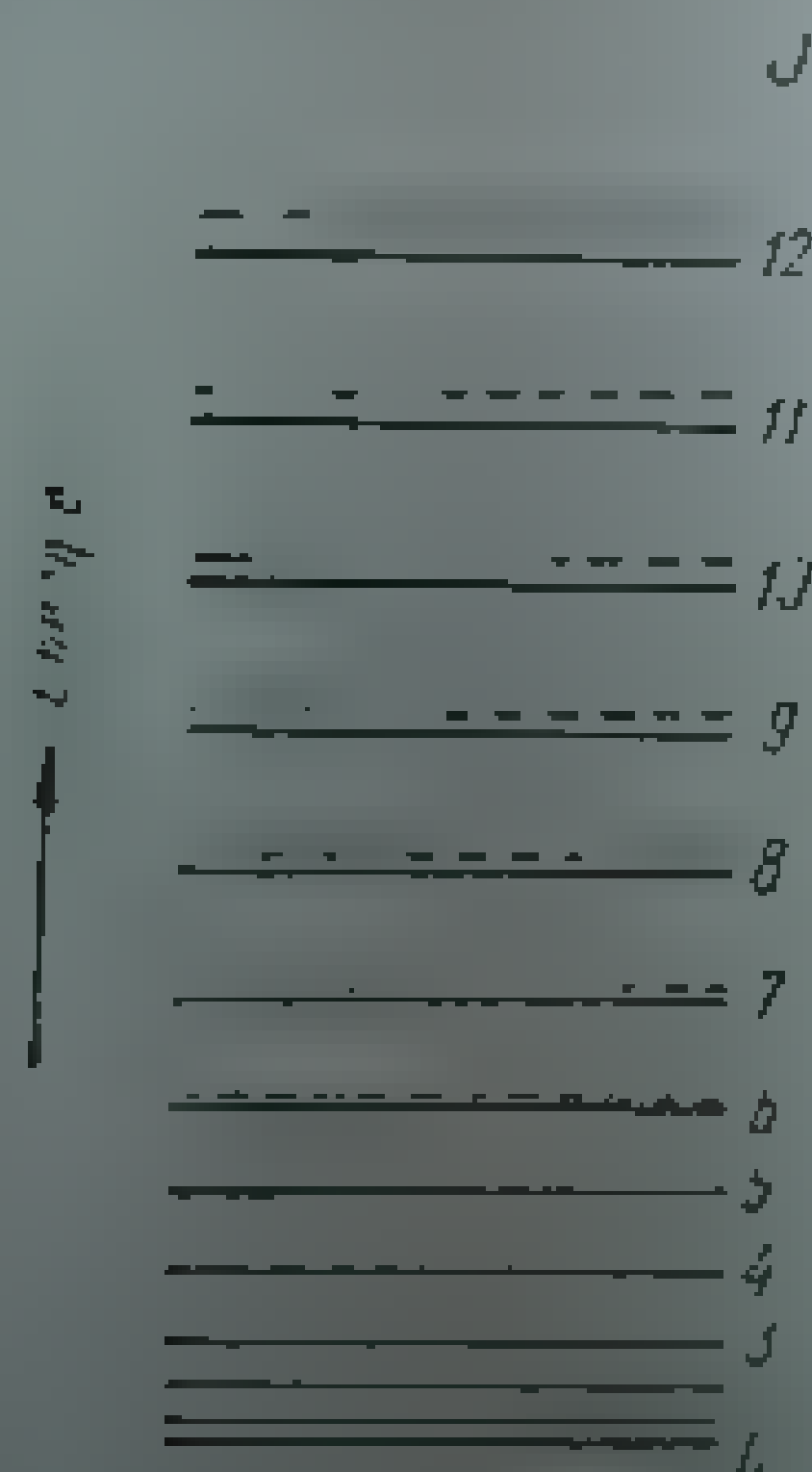


Fig. 1.6. Nivcelele de energie ale rotatorului nerigid (după Herzberg [1a]).

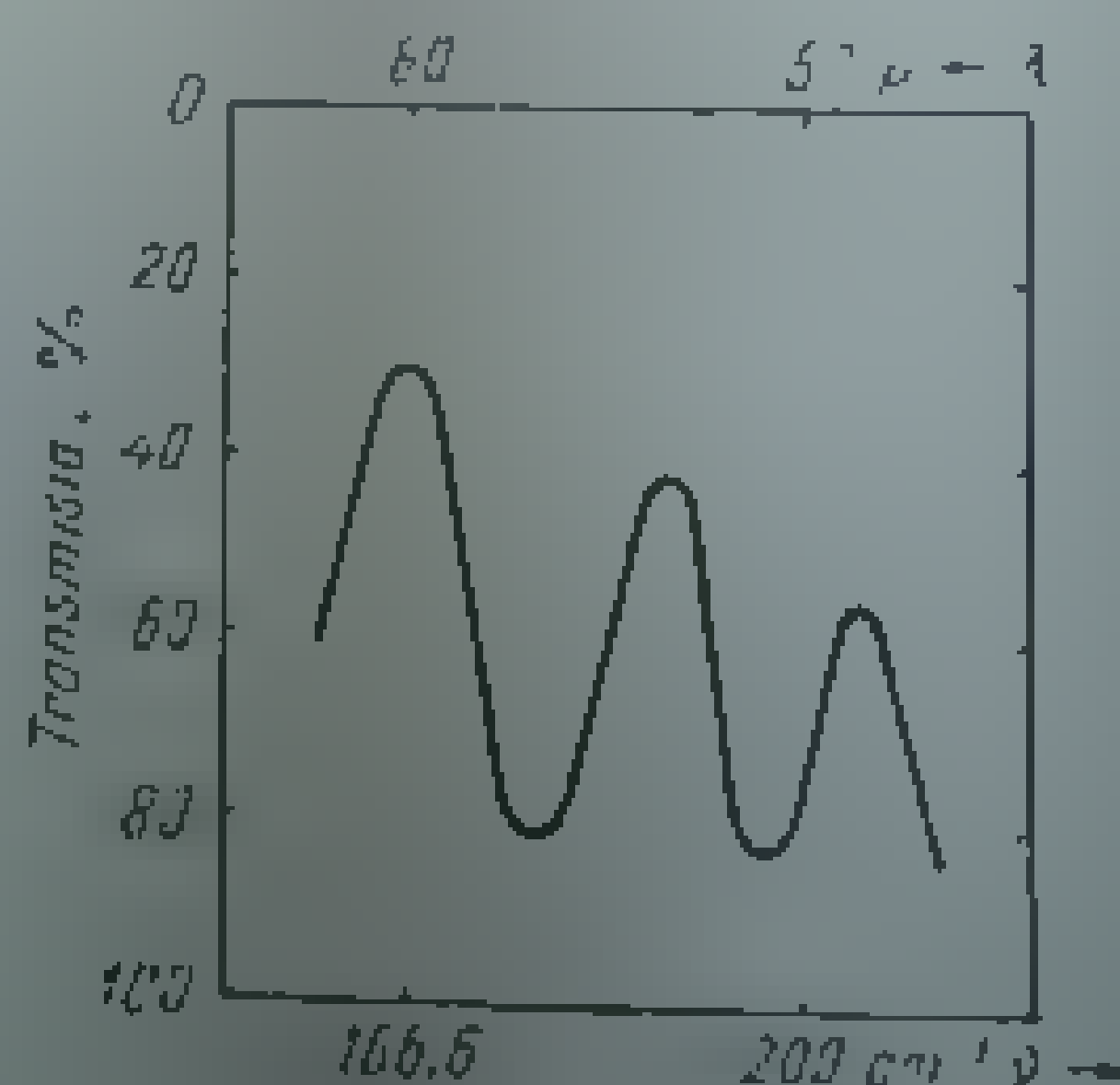


Fig. 1.7. Spectrul de rotație al acidului clorhidric [1a].

Pe această cale s-au obținut din spectrul de rotație al acidului clorhidric (fig. 1.7 și tabela 1.1) următoarele date:

$$\begin{aligned} \longrightarrow B &= 10,34 \text{ cm}^{-1} \text{ (distanța între două linii, } 2B = 20,68 \text{ cm}^{-1}) \\ D_{cf} &= 0,0004 \text{ cm}^{-1} \\ I &= 2,71 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \\ r &= 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ cm } (\mu = 1,63 \cdot 10^{-31} \text{ g}). \end{aligned}$$

Rezultatele experimentale au condus întâi la stabilirea unor formule empirice; cea mai simplă dintre acestea:

$$\nu = f_0 m,$$

(1.28 a)

este comparabilă cu (1.28):  $2B$  corespunde lui  $f_0$  (o constantă caracteristică gazului), iar  $(J+1)$  corespunde numărului întreg  $m$ . Diferențele sistematice dintre frecvențele calculate și cele observate sînt și mai mici dacă se adaugă la (1.28 a) un termen cubic obținându-se o ecuație comparabilă cu (1.32):

$$\nu = f_0 m + g m^3,$$

(1.32 a)

în care factorul  $g$  este mult mai mic decît  $f_0$  (v. tabela 1.1). Valorile lui  $r$  și  $I$  date mai sus corespund celor obținute prin alte metode fizice (măsurarea viscozității gazului și determinări cristalografice).

Tabela 1.1

Frecvențe de rotație ale moleculei HCl (1a)

$m=J+1$	$J$ (un. i.a.)	$\nu_{calc}$ (1.28a) ( $f_0 = 20,68$ )	$\nu_{obs}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu_{obs}$ cm <sup>-1</sup>	$\nu_{calc}$ (1.32a) ( $f_0 = 20,77$ ) ( $g = -0,16$ cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{obs} - \nu_{calc}$ (1.32a)
1	0	20,68			20,70	
2	1	41,36			41,37	
3	2	62,04			62,33	
4	3	82,72	83,03		83,06	0,03
				21,1		
5	4	103,40	104,1*		103,75	0,35
6	5	124,08	124,30	20,2	124,59	0,03
7	6	144,76	145,03	20,7	144,88	+0,05
8	7	165,44	165,51	20,8	165,50	0,01
9	8	186,12	185,86	20,5	185,91	0,08
10	9	206,80	206,55	20,1	206,50	0,08
11	10	227,48	227,0	20,1	227,05	-0,05

\*Această valoare nu a fost măsurată exact.

Așa cum s'a arătat, activitatea în infraroșu, a modurilor de rotație para (ca și a celor de rotație impare) poate fi exprimată în funcție de momentul magnetic rotacional al moleculei, care este o funcție de momentul electric permanent. Momentul electric permanent al moleculei HCl este absorbit în infraroșu<sup>1</sup>.

Într-o altă lucrare<sup>2</sup> s'a arătat că perturbarea momentului electric permanent datorită așa-numitei asimetrii de inducție electrică este deosebit de mică și că este deosebit de mică și efectul inductiv al polarizabilității electronice. De aceea fenomenul de absorție în infraroșu este determinat de caracterul de dipol permanent al moleculei. În cazul HCl, care este o moleculă polară, caracterul de dipol permanent este deosebit de intens (peste  $10^2$  VÅ) și este deosebit de sensibil la perturbări externe, cum ar fi câmpurile electrice intense.

## 2. Vibrația moleculelor biatomice

Pentru studierea mișcărilor de vibrație ale moleculelor biatomice se păstrează modelul de haltecă în care cei doi atomi sînt uniți printr-un arc elastic de masă și se consideră numai mișcările oscilatorii ale unuia din atomi sub influența forței arcului care îi unește. Aceste mișcări oscilatorii pot fi de o parte și de alta a unei poziții de echilibru, de-a lungul axei internucleare.

**a. Oscilatorul armonic.** Ca și în cazul rotatorului rigid, sistemul menționat (fig. 1.8, a) poate fi redus la sistemul simplu al unei singure mase punctiforme care oscilează periodic de o parte și de alta a poziției de echilibru (fig. 1.8, b). Dacă forța care tinde să readucă mobilul în poziția de echilibru este proporțională cu elongația  $x$ :

$$F = -kx, \quad (1.33)$$

sistemul poartă denumirea de *oscilator armonic*. Factorul de proporționalitate  $k$  se numește *constantă de forță*.

Relația (1.33) poate fi scrisă sub forma unei ecuații diferențiale prin înlocuirea forței  $F$  cu produsul dintre masă și accelerație:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx, \quad (1.34)$$

Soluția acestei ecuații este:

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu'_0 t), \quad (1.35)$$

unde  $x_0$  este amplitudinea mișcării; frecvența de vibrație  $\nu'_0$  este dată de relația:

$$\nu'_0 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2}. \quad (1.36)$$

Energia potențială  $V$  a oscilatorului armonic se obține prin integrarea expresiei lucrului mecanic elementar al forței din relația (1.33):

$$V = \frac{1}{2} kx^2 = 2\pi^2 m \nu'^2_0 x^2. \quad (1.37)$$

Fiind o funcție de gradul doi în raport cu  $x$ , energia potențială a oscilatorului armonic este reprezentată de o parabolă cu concavitatea în direcția valorilor pozitive a axei energiei. Vîrfurile parabolei (energia potențială minimă) corespund poziției de echilibru  $r_e$  (fig. 1.9).

În cazul celor doi atomi ai moleculei, forțele elastice reciproce care acționează în momentul îndepărtării lor din poziția de echilibru pot fi considerate proporționale cu modificarea distanței interatomice:

$$m_1 \frac{d^2r_1}{dt^2} = -k(r - r_e) \quad (1.38 \text{ a})$$

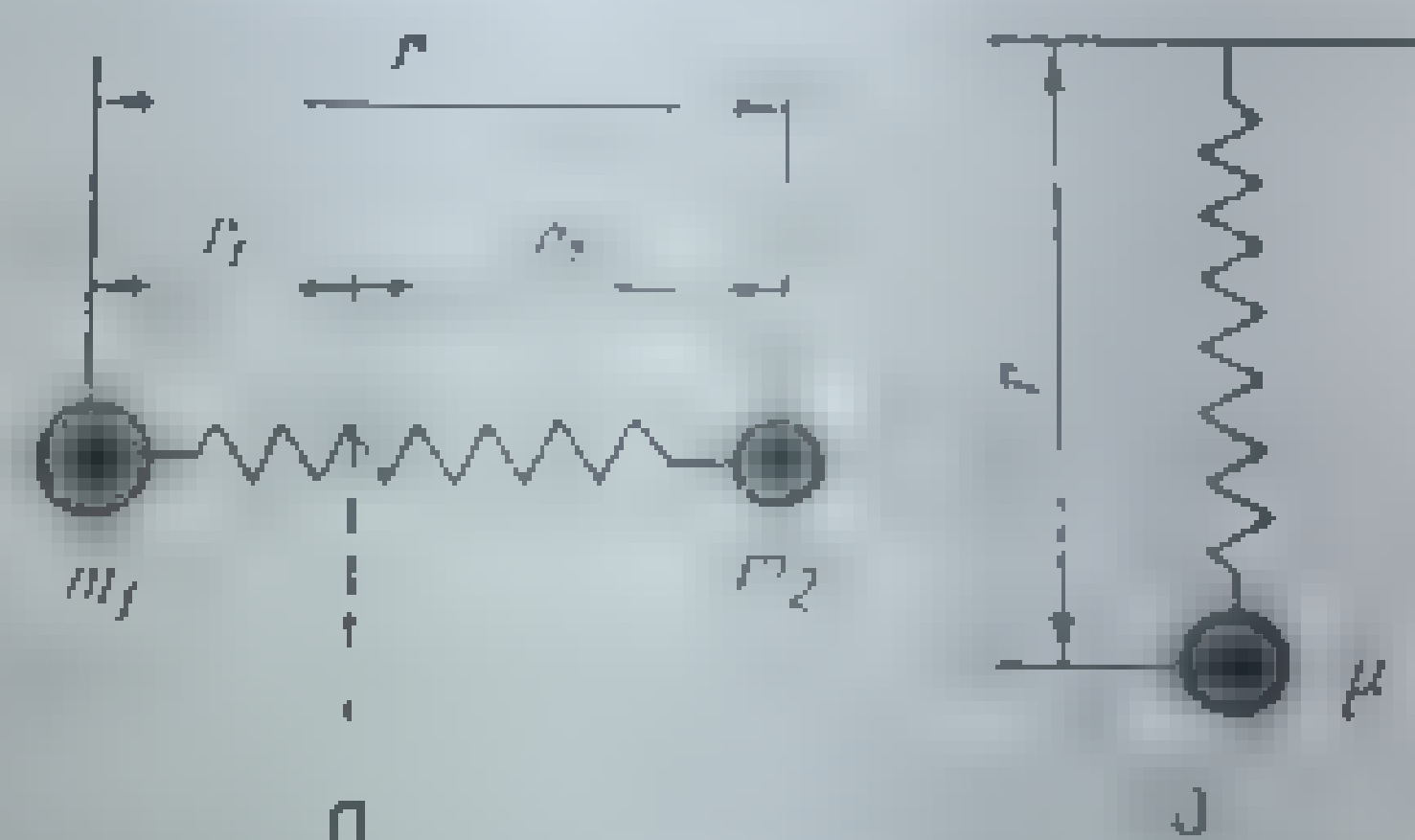


Fig. 1.8. Oscilator armonic.



și

$$m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -k(r - r_e),$$

(1.38 b)

unde  $r_1$  și  $r_2$  sînt distanțele celor doi atomi față de centrul de greutate al moleculei,  $r$  este distanța interatomică și  $r_e$  distanța de echilibru; în fig. 1.8  $r = r_e$ . Din ecuațiile (1.38 a) și (1.38 b) se obține, ținînd seama de relațiile (1.19) și (1.22), ecuația oscilatorului armonic liniar care reprezintă reducerea vibrației celor doi atomi ai moleculei la vibrația unei singure mase punctiforme  $\mu$ :

$$\mu \frac{d^2(r - r_e)}{dt^2} = -k(r - r_e). \quad (1.38)$$

Frecvența de vibrație a moleculei este deci:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (1.39)$$

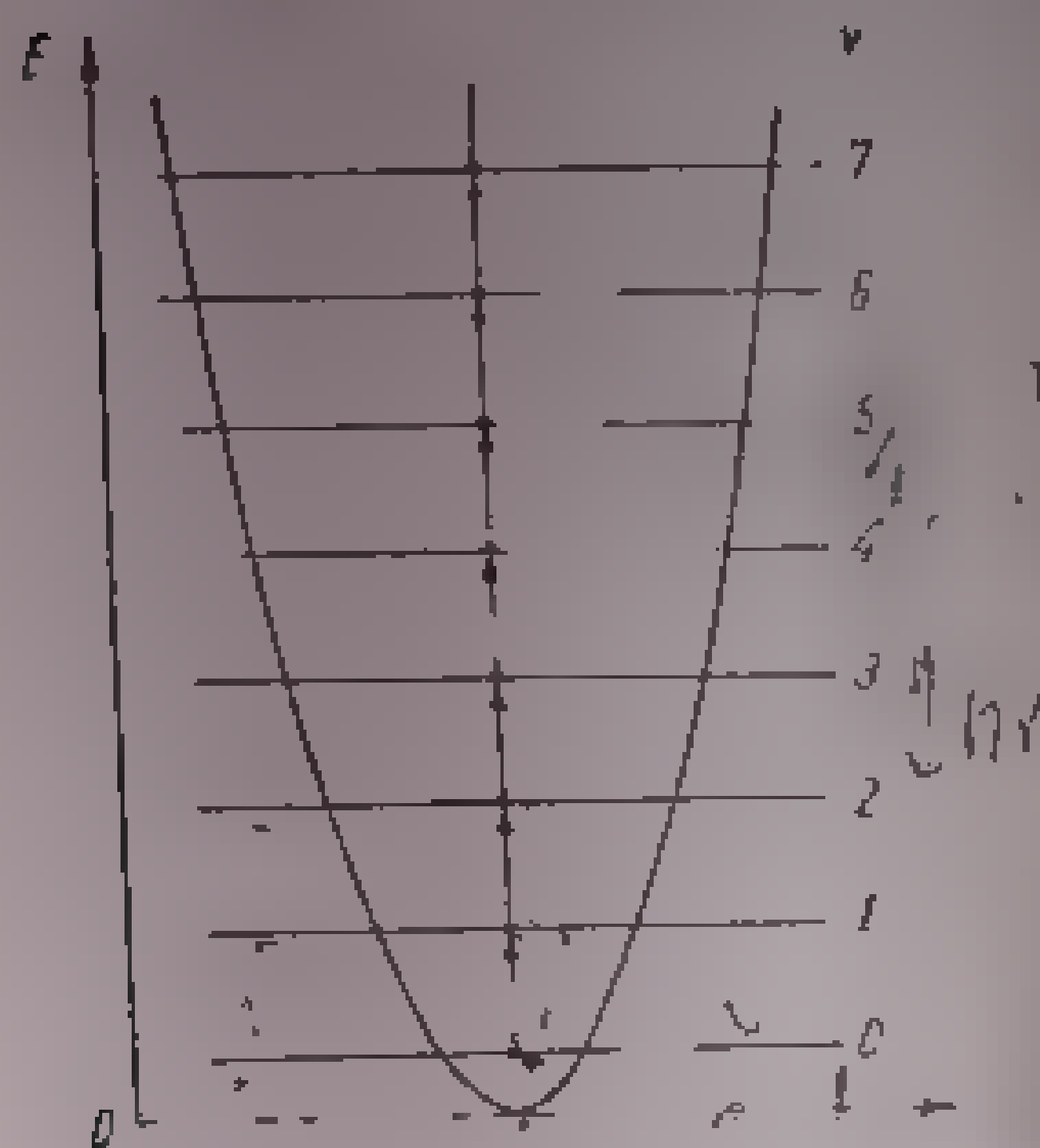


Fig. 1.9. Curba energiei potențiale, nivelele de energie și tranzițiile oscilatorului armonic. Alseasa corespundătoare parabolii reprezintă plasarea față de poziția de echilibru  $r_e$ .

Așadar, după legile mecanicii clasice, o moleculă biatomică poate vibra cu o singură frecvență determinată de constanta de forță și de masa redusă a celor doi atomi, indiferent de amplitudine, cu condiția respectării relației (1.33). Determinarea constantei de forță constituie unul din scopurile principale în cercetarea spectroscopică fundamentală, deoarece ea descrie comportarea forțelor de legătură interatomice.

b. Nivelele de energie și spectrul oscilatorului armonic. În teoria clasică amplitudinea și, o dată cu aceasta, energia vibrației poate lua orice valori. În mecanica ondulatorie, ecuația lui Schrodinger pentru descrierea mișcării oscilatorului armonic liniar are forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0. \quad (1.40)$$

Valorile proprii (v.p. 28) obținute din această ecuație sînt date de relația

$$L(v) = \frac{h}{2} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \left( v + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (1.41)$$

unde  $v$ , numărul cuantic de vibrație, poate lua numai valorile întregi 0, 1, 2, ... Rezultă că oscilatorul armonic nu poate avea decît anumite nivele de energie, în funcție de valoarea numărului cuantic  $v$ . Diferența de energie între două nivele energetice ale oscilatorului armonic sînt echidistante.



fundamentală) o serie de benzi suplimentare (denumite *armonice*) a căror frecvență este de aproximativ 2,3,4,... ori mai mare; acestea sînt datorite unor tranziții în care  $\Delta v = 2, 3, 4, \dots$ . Deși intensitatea lor este considerabil mai mică decît a fundamentalei, primele armonice pot fi puse în evidență experimental prin mărirea progresivă a stratului de gaz parcurs de radiații (pînă la cîțiva metri, la presiunea normală).

În fig. 1.11 este redat schematic spectrul acidului clorhidric, arătîndu-se scăderea importantă a intensității armonice în raport cu intensitatea fundamentalei. Distanța între benzile succesive nu este întotdeauna constantă; ea scade ușor pe măsura creșterii frecvenței. Aceasta confirmă anarmonicitatea vibrațiilor moleculare.

Pentru curba energiei potențiale reale (3) din fig. 1.10 nu există o expresie matematică definită; într-o primă aproximație se poate adăuga

Fig. 1.10. Curba energiei potențiale a oscilatorului anarmonic [1a].

funcției parabolice (1.37) a oscilatorului armonic un termen cubic obținîndu-se expresia:

$$V = f(r - r_0)^2 + g(r - r_0)^3, \quad (1.17)$$

care este mult mai satisfăcătoare pentru abateri nu prea mari de la distanța de echilibru (curba 3, fig. 1.10). În relația (1.17),  $g \ll f$ . Curba tinde către forma

2 pe măsură ce se adaugă la relația (1.17) termeni cu puteri crescînde. Un oscilator avînd energia potențială de tipul celei reprezentate prin curba 2 sau 3 poartă denumirea de *oscilator anarmonic*. Deși rămîne strict periodică, mișcarea oscilatorului anarmonic nu mai păstrează forma pur sinusoidală; ea poate fi descrisă clasic ca o suprapunere a vibrației fundamentale cu un șir de *armonice* (serie Fourier).

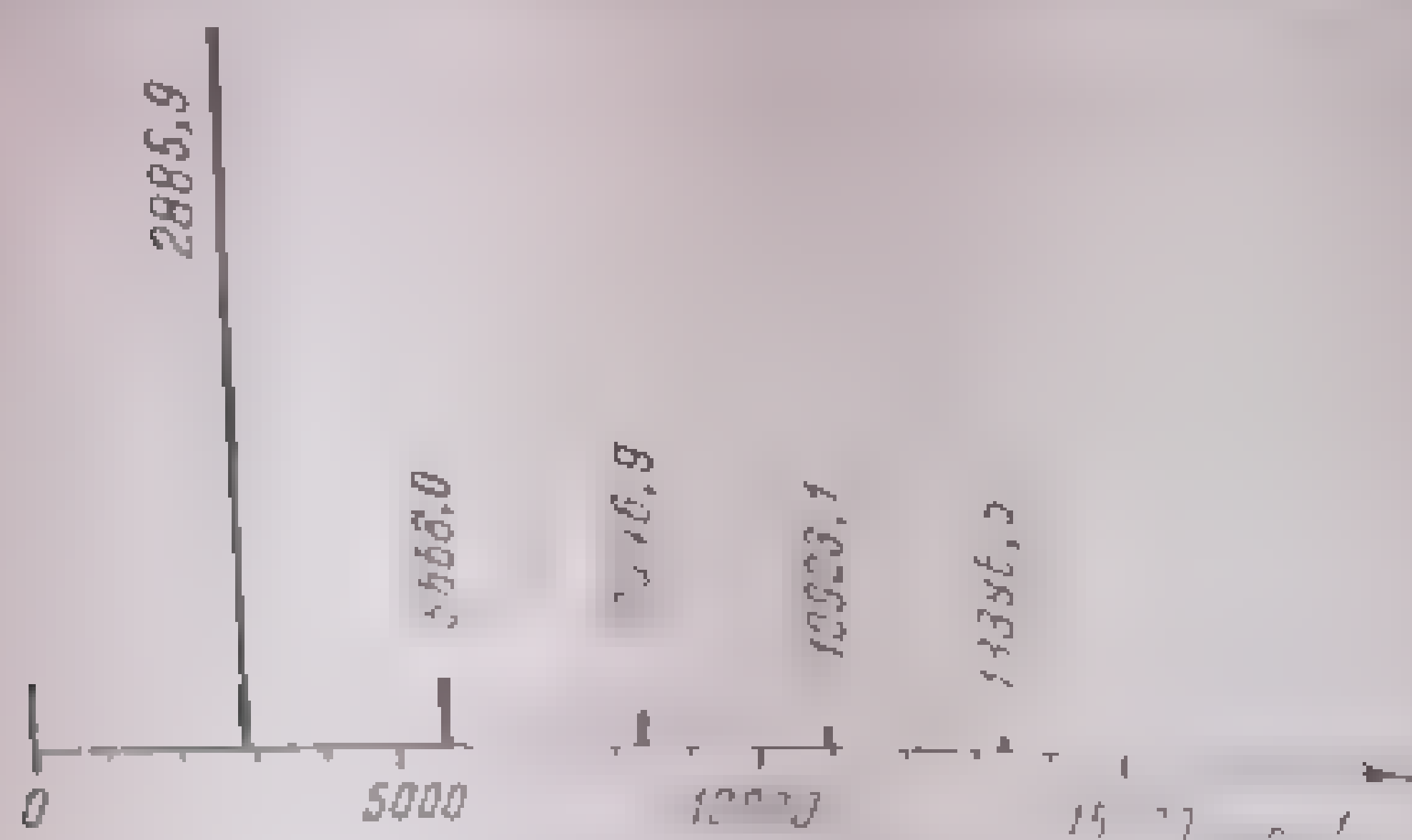


Fig. 1.11. Spectrul schematic al acidului clorhidric [10]. Intensitățile scad în realitate mult mai rapid.

$$r = x_{01} \sin 2\pi \nu_0 t + x_{02} (3 + \cos 2\pi \nu_0 t) + x_{03} \sin 2\pi 3\nu_0 t + \dots \quad (1.18)$$

unde  $x_{01}$ ,  $x_{02}$ ,  $x_{03}$ ,... sînt amplitudinile fundamentalei, ale armoniceii întîi, a doua... Cu cît anarmonicitatea este mai mică ( $g \ll f$ ), cu atît amplitudinile armonice sînt mai mici ( $x_{02} \ll x_{01}$  și  $x_{03} \ll x_{02}$ ); totuși, importanța acestora



este cu atât mai mare, cu cât amplitudinea fundamentală  $x_1$  este mai mare (deoarece  $x_{02}$  și  $x_{03}$  sînt proporționale cu pătratul, respectiv cubul lui  $x_{01}$ ).

Frecvența de vibrație este dată de relația (1.39) numai pentru amplitudini mici; ea se micșorează pe măsură ce amplitudinile  $x_1$  cresc.

d. **Nivelele de energie și spectrul oscilatorului anarmonic.** Valorile propriu obținute prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger în care s-a introdus energia potențială din relația (1.17) sînt date de ecuația:

$$E(v) = h\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (1.49)$$

Termenii spectrali au forma:

$$G(v) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \dots \quad (1.50)$$

Constanta  $\omega_e x_e \ll \omega_e$  și  $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$ . Aceste constante sînt raportate la amplitudini infinit mici în jurul poziției de echilibru ( $e$ ). Deoarece  $q$  este practic întotdeauna luat cu valori pozitive,  $\omega_e x_e$  este întotdeauna pozitiv;  $\omega_e y_e$ , care poate fi negativ sau pozitiv, este aproape fără excepție neglijabil.

Din formula termenilor spectrali (1.50) rezultă că pe măsură ce numărul cuantic de vibrație  $v$  crește, diferența între nivelele de energie ale oscilatorului anarmonic scade ușor (fig. 1.12, a).

Energia punctului zero ( $v=0$ ) este:

$$G(0) = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e + \frac{1}{8} \omega_e y_e + \dots \quad (1.51)$$

Utilizînd notațiile internaționale:

$$\omega_0 = \omega_e - \omega_e x_e + \frac{1}{4} \omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 x_0 = \omega_e x_e - \frac{3}{2} \omega_e y_e + \dots,$$

$$\omega_0 y_0 = \omega_e y_e + \dots$$

și raportînd nivelele de energie ale oscilatorului anarmonic la energia punctului zero (nu la energia zero reală), se obține:

$$G_0(v) = G(v) - G(0) = \omega_0 v - \omega_0 x_0 v^2 + \omega_0 y_0 v^3 + \dots \quad (1.53)$$

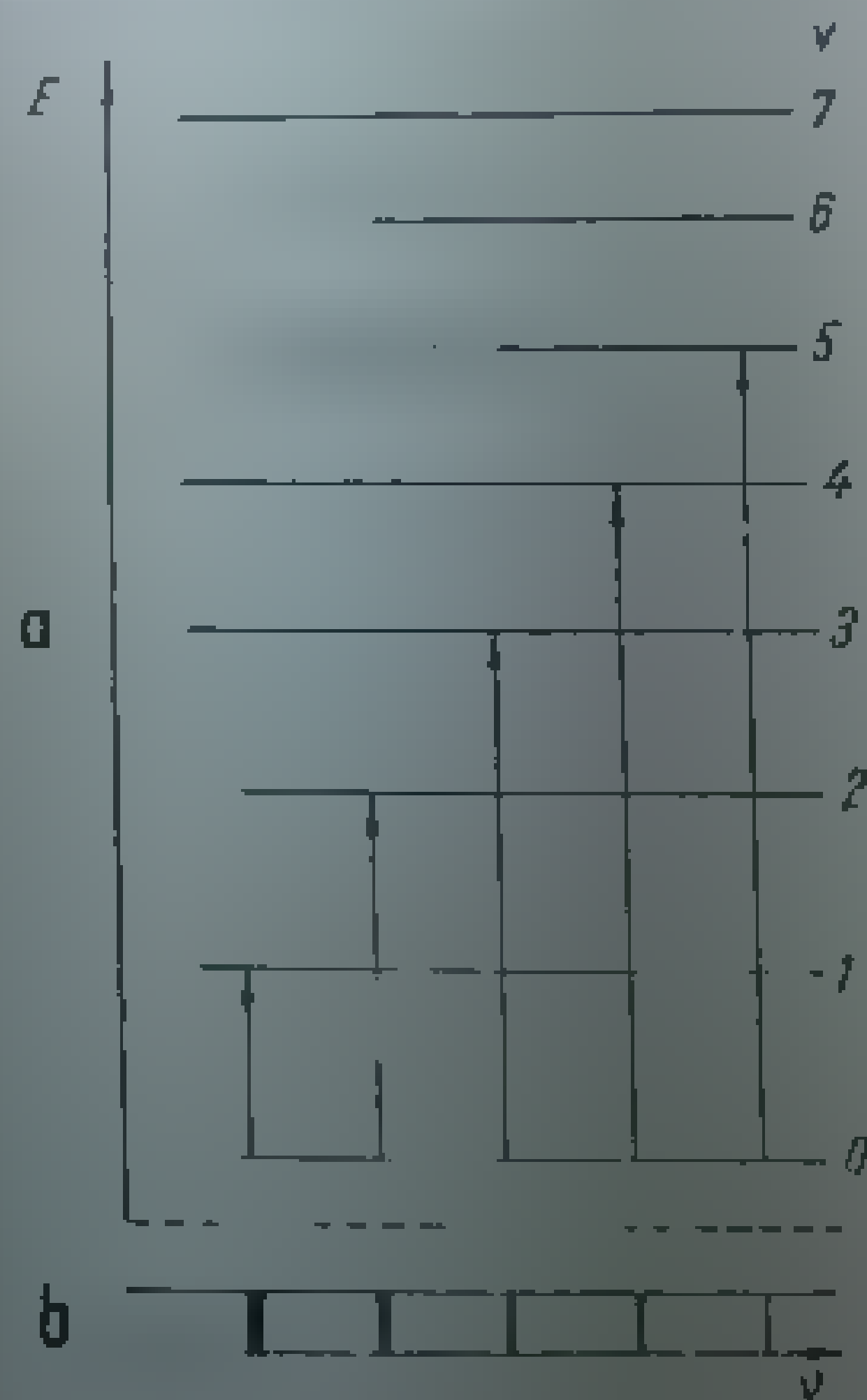


Fig. 1.12. Nivele de energie ale oscilatorului anarmonic

Regula de selecție a oscilatorului anarmonic prevede, în afara tranzițiilor în care  $\Delta v = \pm 1$  (singurele permise în cazul oscilatorului armonice) și tranziții în care  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  (fig. 1.12, a). Dacă toate moleculele se află în starea fundamentală ( $v=0$ ) sînt deci posibile toate absorbțiile corespunzătoare salturilor cuantice  $\Delta v = 1, 2, \dots$ . Benzile respective sînt, în acest caz, caracterizate

prin redarea numerelor cuantice ale stărilor finale și inițiale; de exemplu, banda  $1 \rightarrow 0$  corespunde frecvenței fundamentale, banda  $2 \rightarrow 0$  corespunde primei armonice ș.a.m.d. Datorită anarmonicității, frecvențele benzilor  $2 \rightarrow 0, 3 \rightarrow 0, \dots$  nu sînt exact duble, triple, ... față de frecvența benzii  $1 \rightarrow 0$ ; diferențele sînt însă foarte mici.

Notînd cu  $\nu'$  numărul cuantic al stării finale, se obțin, din diferența termenilor, numerele de undă ale benzilor de absorbție din spectrul oscilatorului anarmonic (fig. 1.12, b):

$$\nu = G(\nu') - G(0) = G_0(\nu') - \omega_0 \nu' - \omega_0 x_0 \nu'^2 + \omega_0 y_0 \nu'^3 - \dots \quad (1.54)$$

Frecvența benzilor de absorbție dă deci direct poziția nivelelor de energie ale oscilatorului anarmonic [compară (1.54) cu (1.53)] față de nivelul energetic cel mai scăzut ( $\nu = 0$ ). Neglijînd termenul cubic din relația (1.54), distanța (în  $\text{cm}^{-1}$ ) între două benzi succesive este egală cu diferența dintre nivelele de energie corespunzătoare:

$$\Delta G_{\nu+1/2} = G(\nu+1) - G(\nu) = G_0(\nu+1) - G_0(\nu) - \omega_0 x_0 = \omega_0 - 2\omega_0 x_0 \nu - 2\omega_0 x_0 \nu^2 - \dots \quad (1.55)$$

Dacă se efectuează mai departe diferența între valorile învecinate obținute din relația (1.55) rezultă o valoare constantă:

$$\Delta^2 G_{\nu+1/2} = \Delta G_{\nu+3/2} - \Delta G_{\nu+1/2} = -2\omega_0 x_0 = -2\omega_0 y_0. \quad (1.56)$$

Constanta  $\omega_0 x_0$ , respectiv  $\omega_0 y_0$  din relația (1.56), constituie o măsură a anarmonicității mișcării. Anarmonicitatea este cu atît mai mare cu cît diferența din (1.56) este mai mare. Valorile constantelor vibraționale  $\omega_0$  și  $\omega_0 x_0$  se obțin mai departe din relațiile (1.54) și (1.55) dacă se cunoaște frecvența unei benzi, de exemplu a benzii celei mai intense ( $1 \rightarrow 0$ ):

$$\nu(1 \rightarrow 0) = G(1) - G(0) = G_0(1) - \omega_0 x_0 = \omega_0 - \omega_0 x_0. \quad (1.57)$$

Rezultate mai bune se obțin dacă se utilizează toate benzile observate și se aleg valorile cele mai potrivite. Datele experimentale obținute în cazul unei molecule biatomice confirmă întru totul pe cele teoretice.

În tabela 1.2 sînt prezentate comparativ valorile calculate și cele observate în spectrul de vibrație al acidului clorhidric. Se remarcă în această tabelă (coloana  $\Delta G_{obs}$ ) cît distanța între două benzi succesive (în  $\text{cm}^{-1}$ ) se micșorează pe măsură ce numărul cuantic crește; se verifică astfel valabilitatea

Benzile în infraroșu ale  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , în  $\text{cm}^{-1}$  [1a]

Tabela 1.2

Banda	$\nu_{calc}$	$\nu_{obs}$	$\Delta G_{obs}$	$\Delta^2 G_{obs}$
0	(0)	(0)		
1-0	2 885,7	2 885,9 <sub>0</sub>	2 885,9 <sub>0</sub>	
2-0	5 668,2	5 668,0 <sub>8</sub>	2 782,1 <sub>8</sub>	-103,7 <sub>2</sub>
3-0	8 347,5	8 346,9 <sub>8</sub>	2 678,9 <sub>3</sub>	-103,2 <sub>2</sub>
4-0	10 923,6	10 923,1 <sub>1</sub>	2 576,1	-102,8 <sub>0</sub>
5-0	13 500,0	13 499,6 <sub>1</sub>	2 476,1	-102,6 <sub>0</sub>

relației (1.55). Micșorarea distanțelor dintre benzi (coloana  $\Delta^2 G_{bs}$ ) este practic constantă; aceasta confirmă prevederile teoretice (1.56). Din rezultatele experimentale redate în tabela 1.2 se obțin, aplicând relațiile (1.56) și (1.57), următoarele valori:

$$\omega_0 r_0 = 51,60 \text{ cm}^{-1}; \quad \omega_0 = 2937,30 \text{ cm}^{-1} \text{ și } \omega_e = 2989,10 \text{ cm}^{-1}.$$

Dacă se folosesc toate benzile observate, nu numai banda (1-0), se ajunge la concluzia că cele mai potrivite valori sînt identice cu cele date de formula empirică:

$$v = av - bv^2, \quad (1.58)$$

a oscilatorului anarmonic. În cazul  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $a = 2937,30 \text{ cm}^{-1}$  și  $b = 51,60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_0$  are deci valoarea lui  $a$ ;  $\omega_0 r_0$  este identic cu  $b$ , cu  $\omega_e$  la valoarea  $2988,90 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\omega_e$  reprezintă frecvența de vibrație a oscilatorului anarmonic la amplitudini infinit mici, adică în vecinătatea stării cuantice  $v = \frac{1}{2}$  pentru care energia de vibrație este zero. În acest caz, constanta de forță  $k_e$  are valoarea:

$$k_e = 4\pi^2 \mu c^2 \omega_e^2. \quad (1.59)$$

Ținînd seama de (1.37) și de (1.17) în care termenul cubic poate fi neglijat, energia potențială a oscilatorului care vibrează cu amplitudini infinit mici este:

$$V_{r \rightarrow r_e} = f(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} k_e (r - r_e)^2. \quad (1.60)$$

De aici rezultă că forma cea mai corespunzătoare a parabolei în vecinătatea poziției de echilibru se obține prin folosirea valorilor lui  $k_e$ .

Frecvența de vibrație  $\omega$  poate fi determinată și cu ajutorul constantelor de rotație  $B$  și  $D_{ef}$ . Cu cît  $\omega$  este mai mic, cu atît curba energiei potențiale (1.37) este mai largă; aceasta înseamnă că  $r$  crește mai repede datorită influenței mai mari a forței centrifuge. Constanta de rotație  $D_{ef}$  este deci cu atît mai mare cu cît  $\omega$  este mai mic. Dacă se consideră că vibrația este armonică, relația matematică între cele trei mărimi este:

$$\omega^2 = \frac{4B^3}{D_{ef}}.$$

Valoarea lui  $\omega$  obținută pe această cale este, bineînțeles, mai puțin precisă, deoarece frecvența de vibrație este cu mult mai mare decît  $B$  care, la rîndul său, este mult mai mare decît  $D_{ef}$ .

### 3. Mișcarea de rotație-vibrație a moleculelor biatomice

a. Rotatorul vibrator. După descrierea separată a mișcărilor de rotație și de vibrație ale moleculei biatomice este necesar să se considere cazul real în care ambele tipuri de mișcare au loc simultan. Modelul mecanic corespunzător este *rotatorul vibrator*, care poate fi denumit în egală măsură *oscilatorul rotator*.

b. Nivelele de energie și spectrul rotatorului vibrator. Într-o primă aproximație se poate neglija interacțiunea dintre mișcarea de rotație și cea de vibrație; în acest caz, energia sistemului este dată de suma energiilor de

rotație (1.31) și vibrație (1.50) considerate separat. Fiecărei stări de vibrație din fig.1.12,  $a$  îi corespund o serie de stări de rotație similare cu cele din fig.1.5. Pentru o mai bună aproximație trebuie să se țină seamă de efectul produs de variația permanentă a distanței internucleare în timpul mișcării rotatorului vibrator. Într-adevăr, o dată cu modificarea distanței internucleare se modifică și mărimea momentului de inerție și, cu aceasta, valoarea constantei de rotație  $B$ . Se impune, așadar, folosirea în calcule a unei valori medii  $B_v$  a constantei de rotație în starea de vibrație dată:

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 c I_v} \left[ \frac{1}{r^2} \right] \quad (1.61)$$

unde  $\left[ \frac{1}{r^2} \right]$  este valoarea medie a raportului  $1/r^2$ . Deoarece efectul vibrației anarmonice este mărirea distanței internucleare medii, valoarea lui  $B_v$  este mai mică decât în cazul distanței de echilibru dintre atomi (1.26). Valoarea lui  $B_v$  poate fi exprimată, în raport cu numărul cuantic al stării de vibrație date prin relația:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1.62)$$

unde  $\alpha_e \ll B_e$ . În mod analog se obține pentru constanta de rotație  $D_v$  valoarea:

$$D_v = D_e + \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1.63)$$

unde  $\beta_e \ll D_e$ .

Introducând valorile constantelor  $B_v$  și  $D_v$  în relația (1.31) se obține valoarea termenului spectral de rotație într-o stare vibrațională dată:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.64)$$

Termenul  $T$  al rotatorului vibrator este, în acest caz:

$$T = G(v) + F_v(J) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.65)$$

În fig. 1.13 se reprezintă nivelele de energie ale rotatorului vibrator. Pentru  $v=0$ ,  $1, 2, \dots$  desigur că nivelele de rotație sînt foarte apropiate, prin linii scurte. Regula 1.3 este aplicabilă atât de rotaționale și vibraționale. Dacă acestea sînt foarte apropiate în cazul rotatorului vibrator, în afara de aceasta este puțin probabil să  $\Delta E \ll h \nu$  unde  $\nu$  și  $J$  sînt numerele cuantice ale stărilor inițiale și  $J'$  numerele cuantice ale stărilor finale. Prin urmare, pentru a determina  $\Delta E$  trebuie să folosim expresia următoare:

$$\nu = T' - T'' = G(v') + F_{v'}(J') - G(v'') - F_{v''}(J''). \quad (1.66)$$

În cele ce urmează se va considera pentru tranziția de vibrație pură  $G(v') - G(v'') = \omega_e$  unde  $\nu_0 = \omega_e$ . Constanta  $D_v$  fiind foarte mică, termenul respectiv poate fi neglijat. Expresia (1.66) devine astfel:

$$\nu = \nu_0 + B_v' J'(J'+1) - B_v'' J''(J''+1). \quad (1.66a)$$



ținând seama de faptul că numărul cuantelor de rotație nu poate varia decât cu o unitate, se pot considera tranzițiile în raport cu un singur număr cuantic  $J$ . Pentru  $\Delta J = +1$  se obține deci:

$$\nu_R = \nu_0 + 2B'_v + (3B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2; \quad J = 0, 1, \dots \quad (1.67)$$

iar pentru  $\Delta J = -1$ :

$$\nu_P = \nu_0 - (B'_v + B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2; \quad J = 1, 2, \dots \quad (1.68)$$

Deoarece  $J$  poate lua o serie întreagă de valori rezultă că banda de rotație-vibrație este formată din două serii de linii, denumite *ramura R* și *ramura P*. Atât în nivelul vibrațional inferior cât și în cel superior valoarea cea mai mică a lui  $J$  este zero. Rezultă că seria valorilor lui  $J$  începe cu zero în ramura  $R$  și cu 1 în ramura  $P$  (fig. 1.14).

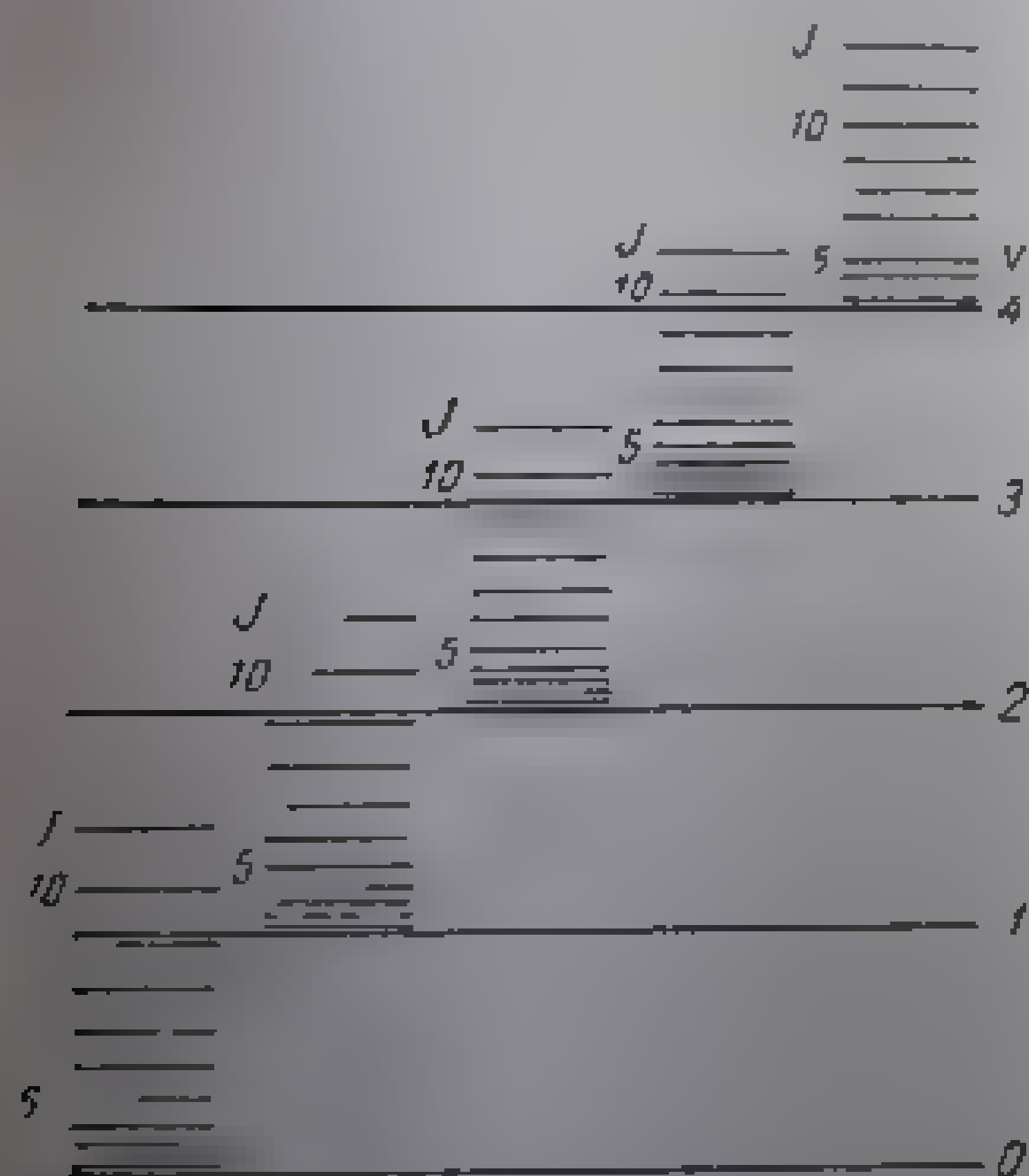


Fig. 1.13. Nivele de energie ale rotatorului vibrator [1a].

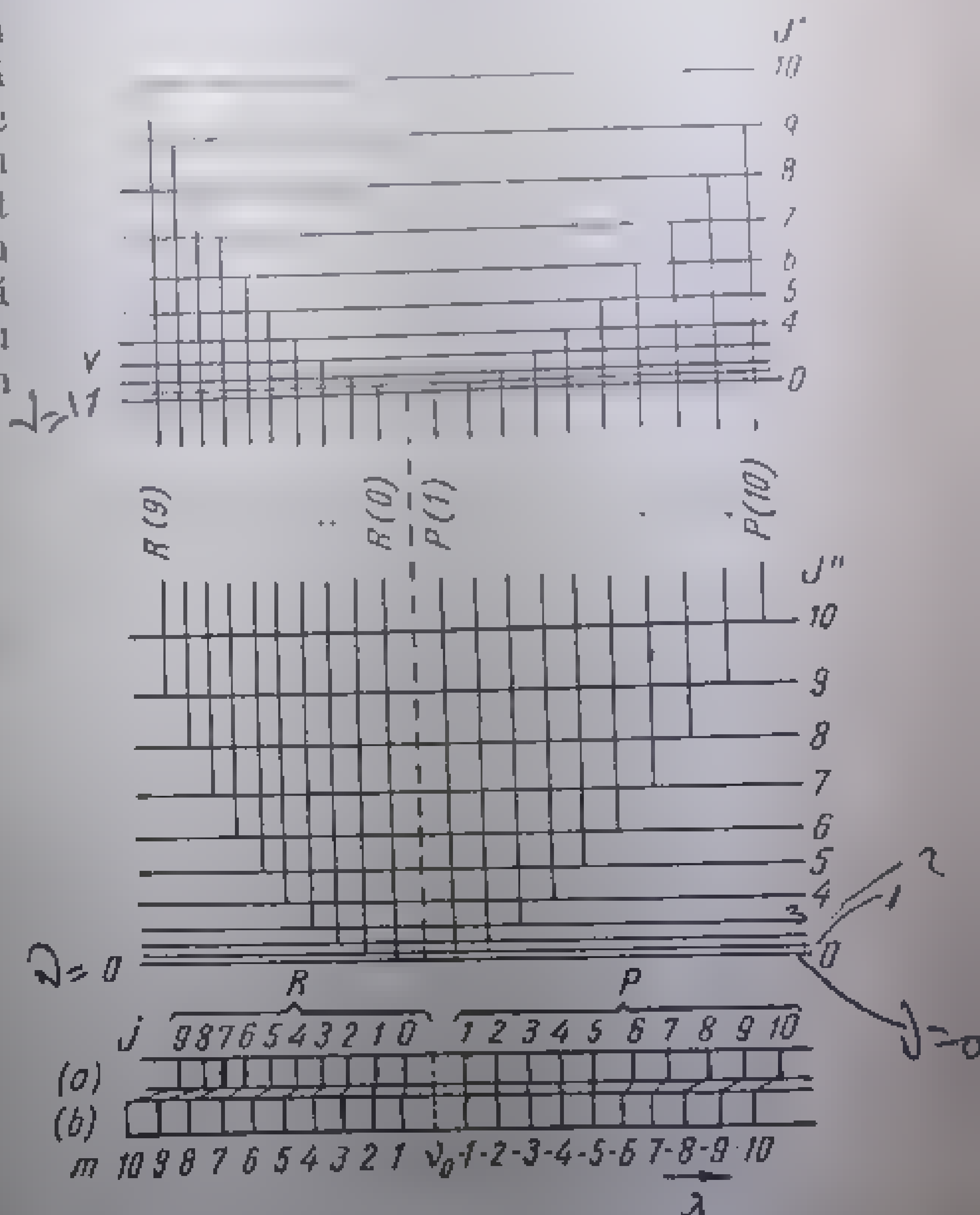


Fig. 1.14. Structura fină a unei benzi de rotație-vibrație. Față de distanțele între nivelele de rotație arătate în figură, distanța între nivelele de vibrație este de fapt mult mai mare. În b și a sunt redată schematic spectrele ca și fără considerarea interacțiunii dintre vibrație și rotație [1a].

Dacă se consideră  $B'_v = B''_v = B$  (se neglijează deci interacțiunea rotație-vibrație), relațiile (1.67) și (1.68) devin:

$$\nu_R = \nu_0 + 2B + 2BJ; \quad J = 0, 1, \dots \quad (1.69)$$

$$\nu_P = \nu_0 - 2BJ; \quad J = 1, 2, \dots \quad (1.70)$$

de unde rezultă că banda de rotație-vibrație este formată din două serii de linii echidistante: prima serie se desfășoară de la  $\nu_0$  către numere de undă mai mari formînd ramura  $R$ , iar a doua, către numere de undă mai mici, formînd ramura  $P$ . Spectrul corespunzător formulelor (1.69) și (1.70) redat în fig.1.11,*b* este foarte apropiat de cel obținut experimental. Interacțiunea rotație-vibrație ( $B_v \neq B_v''$ ) se manifestă printr-o ușoară convergență a liniilor. Dacă  $B_v'' > B_v'$ , distanța între liniile ramurii  $R$  scade pe măsură ce frecvența lor crește; în ramura  $P$ , desfășurată în sens opus, liniile se depărtează unele de altele (fig.11,*a*). Cele două ramuri ale benzii pot fi redată de o formulă unică:

$$\nu(m) = \nu_0 + \underbrace{(B_v' + B_v'')m}_{d} + (B_v' - B_v'') \underline{m^2}, \quad (1.71)$$

unde  $m$  este numărul curent al liniilor; pentru ramura  $R$ ,  $m$  ia valorile  $1, 2, \dots$  (deci  $\underline{m} = J + 1$ ), iar pentru ramura  $P$ , valorile  $\underline{1}, \underline{2}, \dots, (m - J)$ . Cu alte cuvinte, banda de rotație-vibrație poate fi prezentată ca o serie unică de linii dintre care lipsește cea corespunzătoare valorii  $m = 0$ . Această linie poartă denumirea de *linie zero* sau *originea benzii*. Ea nu apare deoarece tranziția între două stări de vibrație, neînsoțită de o modificare a stării de rotație ( $\Delta J = 0$ ), este interzisă.

Ecuatia (1.71) are forma întrutotul asemănătoare cu formula empirică<sup>1</sup>

$$\nu = c + dm + em^2, \quad (1.72)$$

unde  $c$ ,  $d$  și  $e$  sînt constante, iar  $m$  este același ca în relația (1.71). Constantele de rotație  $B_v'$  și  $B_v''$  pot fi determinate direct din sistemul:

$$\begin{aligned} d &= B_v' + B_v'' \\ e &= B_v' - B_v'' \end{aligned} \quad (1.73)$$

dedus din relațiile (1.71) și (1.72). În vecinătatea frecvenței  $\nu_0$ , diferența între  $B_v'$  și  $B_v''$  este foarte mică, iar formulele (1.69) și (1.70) sînt în bună concordanță cu spectrele observate, astfel încît distanța dintre două linii succesive în această regiune este aproximativ  $2B$ . Convergența liniilor crește o dată cu creșterea diferenței dintre  $B_v'$  și  $B_v''$ , adică o dată cu creșterea lui  $\Delta v$ . Cu alte cuvinte, ea este din ce în ce mai accentuată la armonicele superioare.

Constantele de rotație mai pot fi determinate folosind distanțele între linii succesive,  $\Delta \nu(m)$ , și creșterea acestor distanțe,  $\Delta^2 \nu(m)$ . Conform relației (1.71), distanța între două linii succesive ( $m+1$ ) și  $m$  este

$$\Delta \nu(m) = \nu(m+1) - \nu(m) = 2B_v' + 2(B_v' - B_v'')m, \quad (1.74)$$

iar variația distanței între liniile succesive este dată de relația:

$$\Delta^2 \nu(m) = \Delta \nu(m+1) - \Delta \nu(m) = 2(B_v' - B_v''). \quad (1.75)$$

Cea de-a doua diferență este constantă. Valoarea sa medie dă valori satisfăcătoare pentru  $2(B_v' - B_v'')$ .

<sup>1</sup> Deslandres, 1886.

Spectrul infraroșu al acidului clorhidric (fig.1.15), obținut cu ajutorul unui aparat cu rezoluție bună, confirmă întrutotul datele teoretice. În tabela 1.3 se redau frecvențele observate ale liniilor, distanța  $\Delta\nu(m)$  dintre liniile succesive și variația  $\Delta^2\nu(m)$  a acestei distanțe.

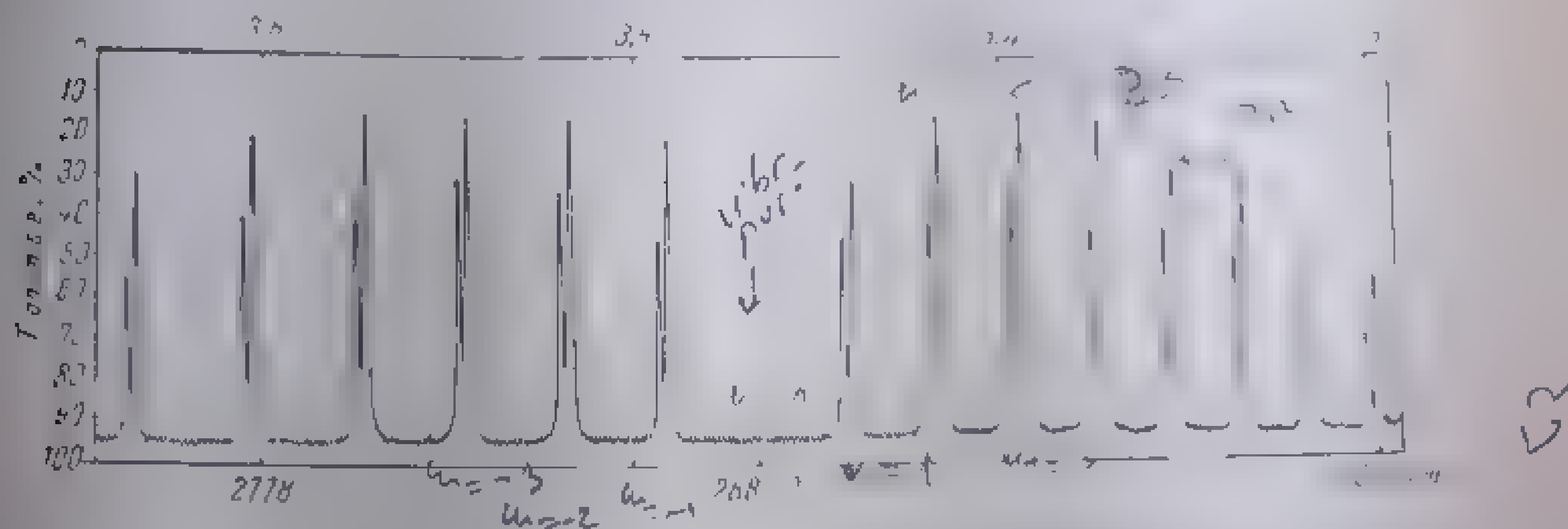


Fig. 1. 15. Spectrul infraroșu al acidului clorhidric

c. **Giroscopul simetrie.** Considerarea rotației în jurul axei internucleare (axa figurii) constituie ultima etapă a descrierii unui model cât mai potrivit pentru studiul spectrelor infraroșii ale moleculelor biatomice. În toate exemplele anterioare s-a neglijat *momentul de inerție* datorit mișcării electronilor în jurul nucleelor; din cauza masei extrem de mici a electronului, valoarea acestui moment este într-adevăr foarte mică, dar în orice caz diferă de zero.

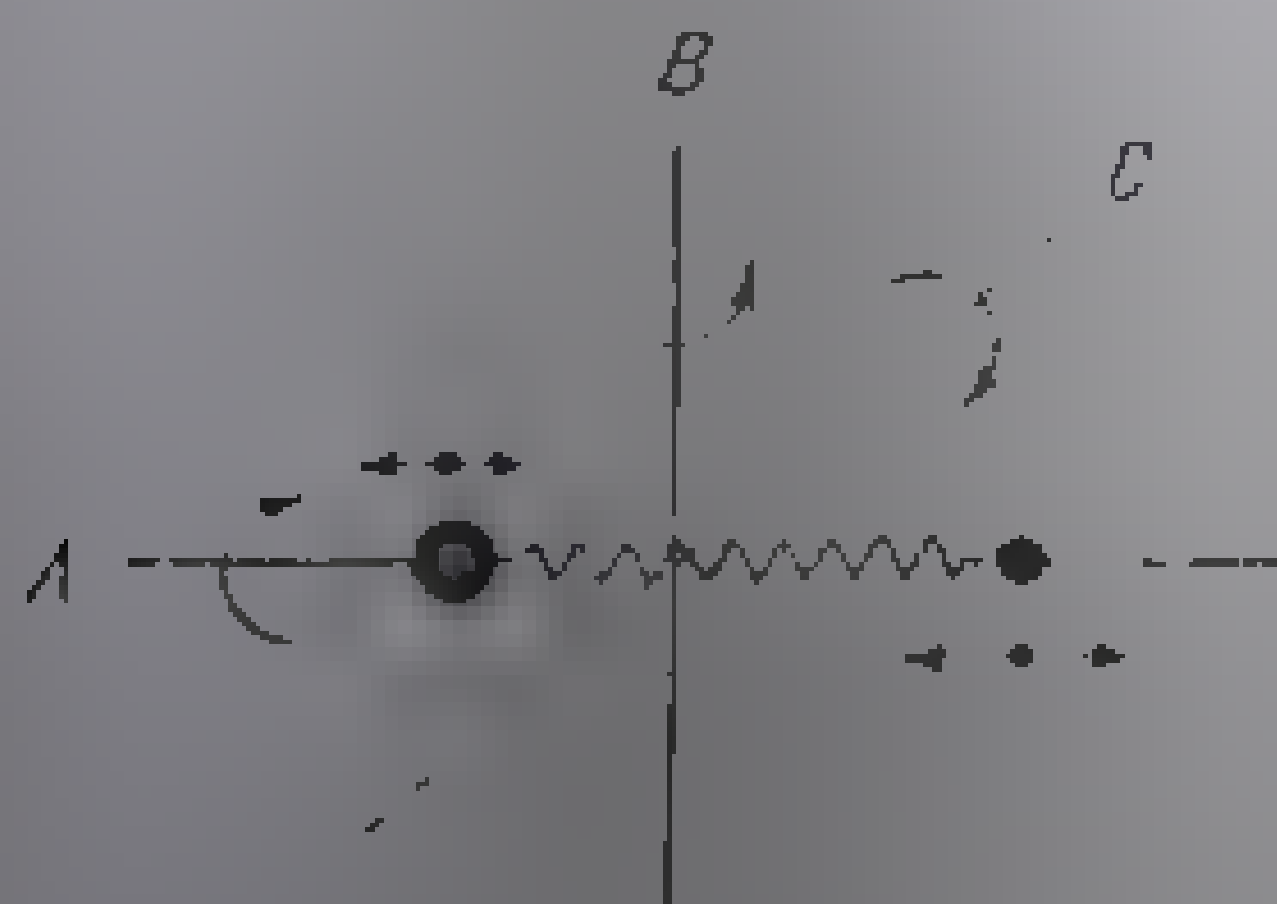


Fig. 1. 16. Gross optical structure.

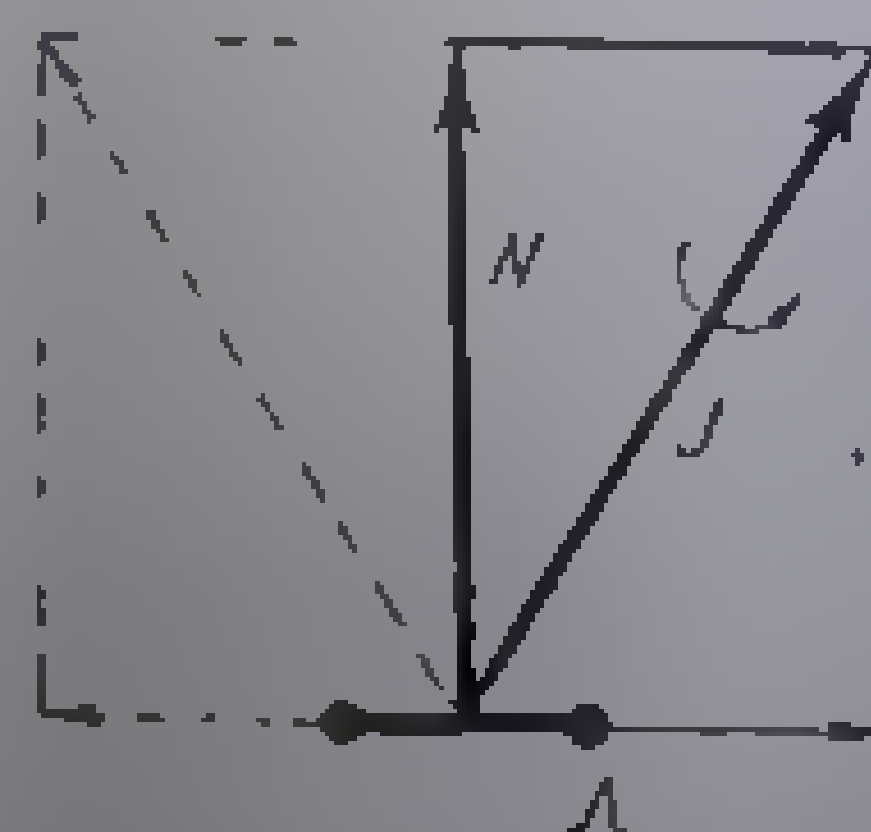


Fig. 1.17 Diagrama vectorilor giroscopului simetric; săgețile din linii întrerupte arată direcția vectorilor la inversarea sensului momentului nuclear electronic  $\Lambda$  [1a].

Noul model (fig.1.16) în care două din cele trei momente de inerție sînt egale între ele se numește *giroscop simetric*. Spre deosebire de momentele de inerție, *momentele unghiulare* corespunzătoare sînt comparabile între ele ca ordin de mărime, datorită vitezei mari de revoluție a electronilor care, în acest caz, compensează diferența de masă. Din cauza *momentului unghiular electronic*, direcția *momentului unghiular total* este înclinată față de perpendiculara pe axa internucleară (fig.1.17). Această abatere este cu atît mai mare cu

Structura fină a benzil de absorbție a  $H^{35}Cl$  de la 2890  $cm^{-1}$ 

$m$	$\nu_{obs} (m)$ $cm^{-1}$	$\Delta \nu (m)$ $cm^{-1}$	$\Delta^2 \nu (m)$ $cm^{-1}$	$\nu_{obs} - \nu_{calc}^{*)}$ $cm^{-1}$	$\nu_{obs} - \nu_{calc}^{**})$ $cm^{-1}$
				3,52	+ 0,31
12	3085,62	12,86			
			0,83	2,78	+ 0,17
11	3072,76	13,69			
			0,50	2,26	0,01
10	3059,07	14,19			
			0,73	1,61	- 0,02
9	3044,88	14,92			
			0,75	1,11	0
8	3024,96	15,67			
			0,84	0,78	0,02
7	3011,29	16,51			
			0,37	0,66	- 0,18
6	2997,78	16,88			
			0,78	0,36	- 0,08
5	2980,90	17,66			
			0,77	0,11	- 0,03
4	2963,24	18,43			
			0,50	0,09	- 0,03
3	2944,89	19,03			
			0,60	- 0,06	+ 0,04
2	2925,78	19,35			
			0,59	0,38	+ 0,08
1	2906,25				
0					
				+ 0,07	+ 0,07
1	2865,09	21,53			
			0,51	+ 0,03	+ 0,01
2	2843,56	22,07			
			0,41	+ 0,05	0,01
3	2821,19	22,51			
			- 0,28	+ 0,04	0,10
4		22,99			
			- 0,77	+ 0,36	0,63
5		23,76			
			- 0,52	+ 0,49	0,07
6		24,2			
			0,41	+ 0,75	0,01
7		24,69			
			0,64	1,17	+ 0,03
8		25,2			
			- 0,43	1,50	- 0,02
9	2677,7				
			3,47	2,18	- 0,04
10	2661,9				
			- 0,51		- 0,05
11	2646,1				
12	2630,60				
				3,71	1,12

1) Calculat cu formula  $\nu = 2885,90 + 20,577 m - 0,5051 m^2$ 2) Calculat cu formula  $\nu = 2885,90 + 20,577 m - 0,3031 m^2 - 0,00222 m^3$



ca momentul unghiular electronic  $\Lambda$ , respectiv numărul cuantic,  $\Lambda$ , al momentului unghiular al electronilor în jurul axei internucleare, este mai mare decât momentul unghiular total  $J$  (conținând ca componentă  $\Lambda$  și momentul unghiular de rotație nucleară) numai în cazul  $\Lambda = 0$ . Se poate deduce din acest rezultat că mișcarea de rotație a axei internucleare, sub un unghi constant, în jurul momentului  $J$ . Această mișcare poartă denumirea de *nitalie*; ea este deseori confundată cu mișcarea de *precesie*, care este o mișcare de rotație în jurul momentului unghiular sub acțiunea unei forțe. Dacă avem  $\Lambda > J$  este înțeles că numărul de rotații este mai mare decât  $\Lambda$ . Numărul cuantic  $J$  poate lua deci orice valoare mai mare decât  $\Lambda$ .

Termenul spectral al giroscopului simetric este

$$F(J) = BJ(J+1) + (A-B)J^2 \quad (1.76)$$

unde

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A}, \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B} \quad (1.77)$$

$I_A$  și  $I_B$  sunt momentele de inerție în jurul axelor principale de inerție,  $I_A$  fiind foarte mic,  $A$  este mult mai mare decât  $B$ . Numărul cuantic  $\Lambda$  poate lua numai valori întregi care, în general, sînt mici; el este, în înțeles, constant pentru o serie de fenomene. În consecință, nivelele de energie ale giroscopului simetric (fig. 1.18) se deosebesc de cele ale rotatorului rigid numai prin faptul că ele sînt deplasate constant spre valori mai mari, cu  $(A-B)\Lambda^2$ . Nivelele pentru care  $J$  este mai mic decât  $\Lambda$  nu pot fi ocupate, deoarece  $J$  nu poate lua aceste valori (fig. 1.18). Fiecare dintre nivelele din fig. 1.18 reprezintă de fapt suprapunerea a două stări energetice egale, corespunzătoare celor două sensuri pe care le poate avea vectorul momentului unghiular al electronilor pe direcția axei internucleare. Aceste stări corespunzătoare aceleiași nivel se numesc *stări dublu degenerate*.

Dacă se suprimă condiția de rigiditate și se ține seamă de simultaneitatea mișcărilor de rotație și vibrație, termenul spectral al giroscopului simetric (vibrator) este:

$$F_v(J) = B_v J(J+1) + (A - B_v)\Lambda^2 + D_v J^2(J+1)^2 + \dots \quad (1.78)$$

Regulile de selecție ale giroscopului simetric sînt determinate de valoarea lui  $\Lambda$ :

$$\text{cînd } \Lambda = 0, \quad \Delta J = \pm 1 \quad (1.79)$$

iar pentru

$$\Lambda \neq 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1. \quad (1.80)$$

Condițiile din (1.79) sînt aceleași ca ale rotatorului vibrator descris la p. 43. În condițiile din (1.80), în afară de ramurile  $R$  și  $P$  datorite tranzițiilor  $\Delta J = \mp 1$ , respectiv  $\Delta J = -1$ , apare o a treia ramură,  $Q$ , datorită tranzițiilor (acum permise) cu  $\Delta J = 0$ . Frecvența liniei din ramura  $Q$  este dată de relația:

$$\nu_Q = \nu_0 + F'(J) - F''(J), \quad (1.81)$$

care, prin înlocuirea lui  $B$  din relația (1.76) cu  $B'_v$ , respectiv  $B''_v$ , devine:

$$\nu_Q = \nu_0 + (B'_v - B''_v)\Lambda^2 + (B'_v - B''_v)J + (B'_v - B''_v)J^2. \quad (1.82)$$

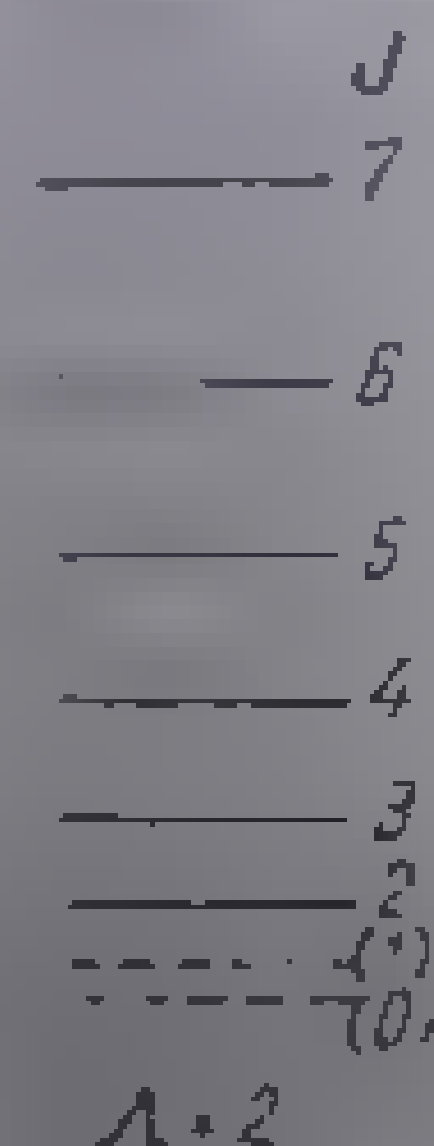


Fig. 1.18. Nivelele de energie ale giroscopului simetric ( $\Lambda = 2$ ). Linia întreruptă reprezintă nivel care nu poate fi ocupat [1].

Deoarece în infraroșu  $B'_v$  este foarte puțin diferit de  $B''_v$ , linia ramurii  $Q$  se suprapune foarte într-o singură absorbție mai intensă în jurul poziției  $\nu_0$  care, în cazul  $A = 0$ , nu este ocupată. Cu excepția binecunoscută a oxidului de azot ( $\text{NO}$ ), în spectrele infraroșu ale tuturor moleculelor biatomice cercetate pînă în prezent nu apar decît ramurile  $P$  și  $R$  ceea ce demonstrează că în aceste molecule mișcările electronilor nu produc un moment unghiular în jurul axei internucleare. Oxidul de azot este singura moleculă biatomică heteronucleară avînd, în stare fundamentală, un electron neîmperecheat; acestui electron i se datorește existența momentului unghiular care provoacă apariția ramurii  $Q$  în spectrul infraroșu al oxidului de azot.

### 1. Distribuția intensităților în benzile de rotație-vibrație

Factorii care determină intensitatea unei benzi de absorbție sînt: probabilitatea tranziției, frecvența radiației absorbite și numărul de molecule aflate în starea inițială.

Urmărindu-se distribuția intensității liniilor în banda de rotație-vibrație din spectrul infraroșu al acidului clorhidric, înregistrat la diferite temperaturi (v. fig. 1.19), se pot face două observații interesante. Pe de o parte, originea  $\nu_0$  a benzii rămîne aceeași, iar pe de altă parte, forma benzii se schimbă pe măsură ce temperatura crește: intensitatea liniilor din vecinătatea originii scade în timp ce intensitatea liniilor periferice crește. Rezultatul este aplatisarea și lărgirea benzii, fără modificarea suprafeței sale inițiale. Aceste observații arată, în primul rînd, că, deși destul de mare, creșterea agitației termice nu afectează starea de vibrație; marea majoritate a moleculelor rămîn în starea

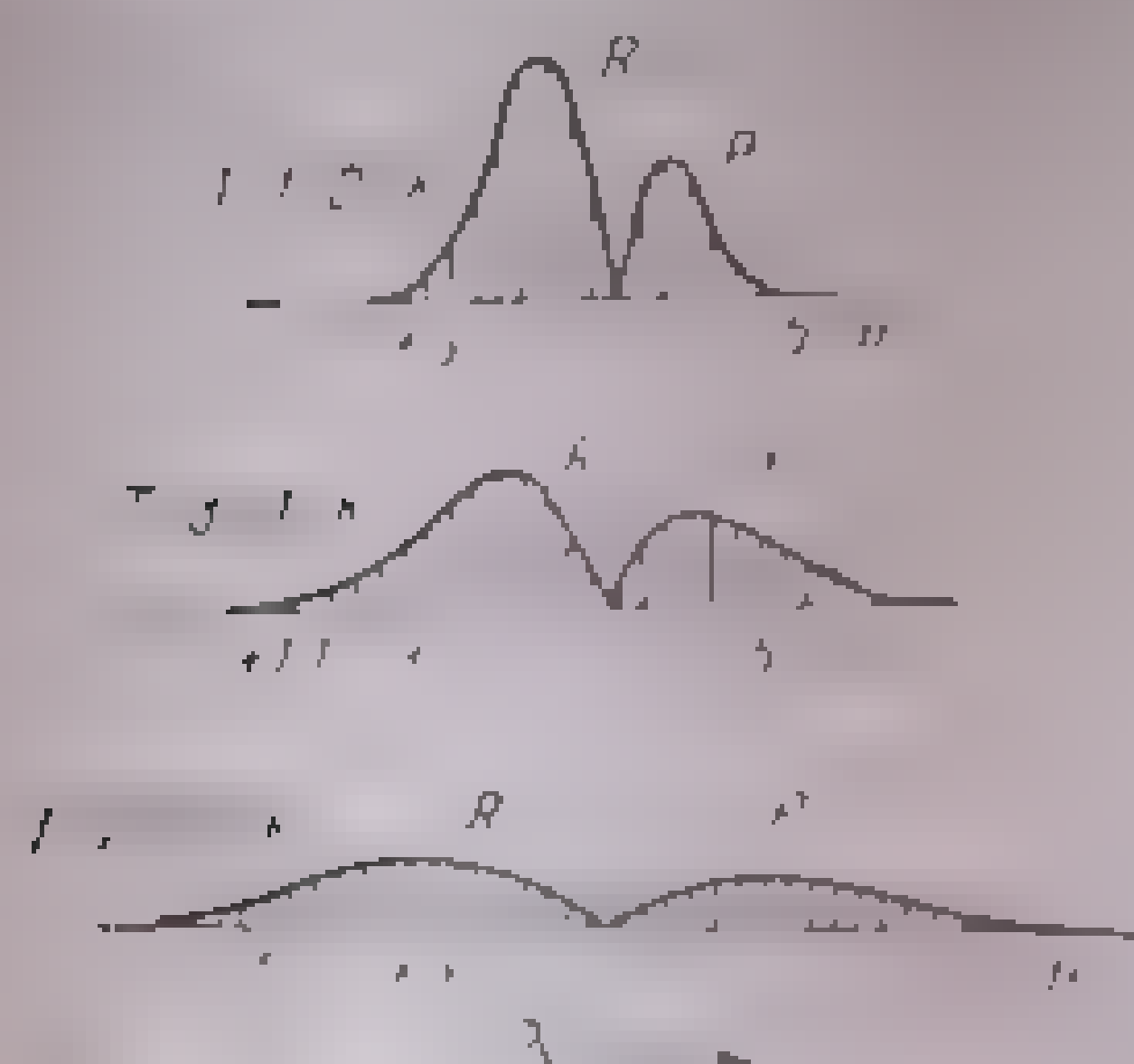


Fig. 1.19. Distribuția intensităților liniilor în banda de rotație-vibrație a acidului clorhidric la diferite temperaturi:  $-100^\circ\text{C}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ .

fundamentală ( $v = 0$ ). Energia termică este însă suficientă pentru a modifica starea de rotație a moleculelor, cu alte cuvinte, distribuția lor pe diferitele nivele de rotație. Pe măsură ce temperatura crește, nivelele de rotație superioare sînt ocupate în dauna nivelelor inferioare. Creșterea intensității liniilor periferice se explică deci prin creșterea populației nivelurilor inițiale corespunzătoare, cu alte cuvinte prin creșterea numărului de molecule care execută saltul cuantic respectiv. Suprafața totală a benzii rămîne aceeași, deoarece s-a modificat numai distribuția moleculelor pe diferitele nivele, numărul lor total (deci numărul total al tranzițiilor) rămînînd neschimbat.

Numărul moleculelor aflate într-o anumită stare de vibrație se poate calcula pornind de la expresia clasică a legii Maxwell-Boltzmann:  $dN_E = e^{-E/kT} dE$ , în care  $dN_E$  este numărul de molecule avînd energia cuprinsă între  $E$  și  $dE$ ,  $k$  este constanta lui Boltzmann și  $T$  temperatura absolută. Utilizînd expresia

mecanic-cuantică a energiei de vibrație, funcția  $e^{-E_v/kT}$  ia forma  $e^{-G_v v + h c L v}$ . Scăderea exponențială a numărului de molecule aflate în stări superioare de vibrație ( $v > 0$ ) este atât de rapidă încât se poate considera că, în condiții normale de lucru, practic toate moleculele se află în starea de vibrație fundamentală ( $v=0$ ).

Numărul de molecule  $N_J$  aflate într-o stare de rotație  $J$  la o anumită stare inițială de vibrație este proporțional cu  $(2J+1)e^{-E_J/kT}$ . Deoarece factorul  $2J+1$  crește liniar cu creșterea lui  $J$ , numărul de molecule aflate în diferite stări de rotație nu scade de la început, o dată cu creșterea numărului cuantice de rotație, ci atinge întâi un maxim. Valoarea lui  $J$  pentru care numărul de molecule este maxim, crește o dată cu creșterea temperaturii sau a constantelor de rotație  $B$ . Aceste observații teoretice sînt în concordanță cu cele experimentale. În cazul acidului clorhidric, la temperatura normală (v. fig. I.15 și I.19), linia de intensitate maximă corespunde unui  $J=3$ . Pe măsură ce temperatura crește, maximum se deplasează spre poziții corespunzătoare unor valori superioare ale lui  $J$ .

## 5. Efectul izotopic

Spectrele infraroșii ale moleculelor în care unul sau ambii atomi sînt înlocuiți cu un izotop sînt caracterizate prin deplasări evidente ale liniilor de absorbție față de pozițiile normale. Aceste deplasări se datoresc exclusiv *efectului de masă* (constantă de forță  $k$ , determinată de mișcările electronice nu se modifică deoarece structura electronică a izotopilor este identică). În cele ce urmează se notează cu indicele  $(i)$  mărimile corespunzătoare izotopului mai greu. În acest caz, raportul frecvențelor de vibrație date de relația (I.36) este:

$$\frac{\nu_p^{(i)}}{\nu_p} = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^{(i)}}} = \rho. \quad (\text{I.83})$$

Evident, molecula mai „greă” vibrează cu o frecvență mai mică. Din relația (I.22) rezultă că efectul izotopic este mult mai accentuat la înlocuirea atomului mai ușor cu un izotop superior al său. Valoarea termenilor, rezultată din relația (I.44), este:

$$G = \omega \left( v + \frac{1}{2} \right),$$

pentru molecula „normală” și

$$G^{(i)} = \omega^{(i)} \left( v + \frac{1}{2} \right) = \rho \omega \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (\text{I.84})$$

pentru molecula cu izotop. Dacă se ține seama de armonicitatea vibrațiilor, termenii spectrali respectivi au forma:

$$\begin{aligned} G(v) &= \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ G^{(i)}(v) &= \rho \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \rho^2 \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \rho^3 \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{I.85})$$

Așadar:

$$E_v^{(1)} = \rho^2 E_v, \quad E_J^{(1)} = E_J, \quad E_{vJ}^{(1)} = \rho^2 E_{vJ}, \quad E_{vJ}^{(1)} = \rho^2 E_{vJ}, \quad \dots \quad (1.86)$$

Nivelele de energie corespunzătoare izotopului mai greu sînt mai joase decît ale moleculei normale; diferența apare mai evident la nivelele de vibrație superioare (fig. 1.20).

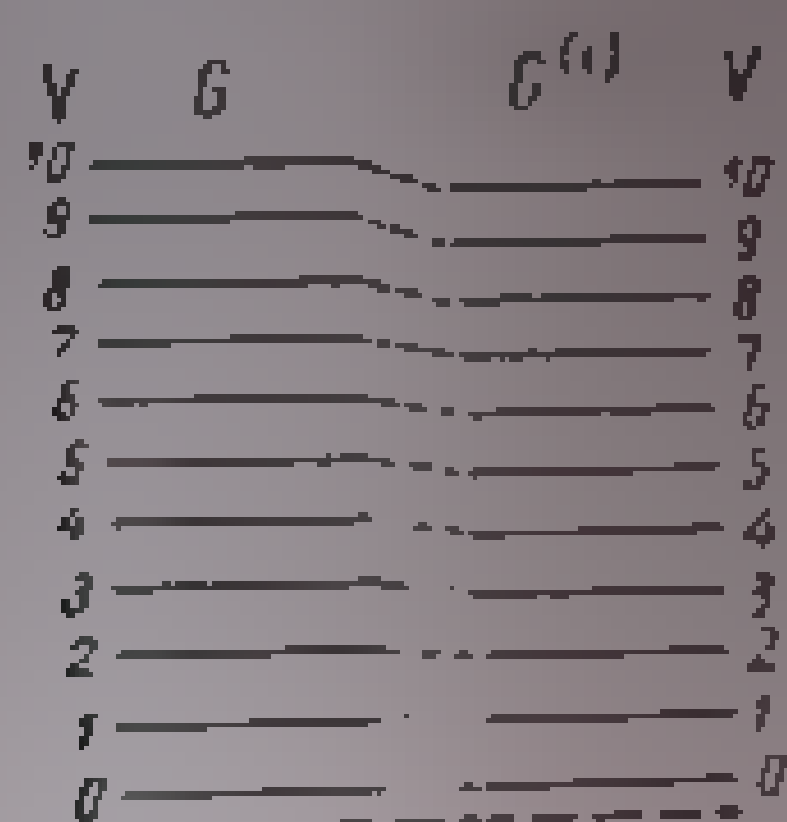


Fig. 1.20. Nivelele de vibrație a două molecule izotopice pentru care  $\rho = 0,95$  [1a].

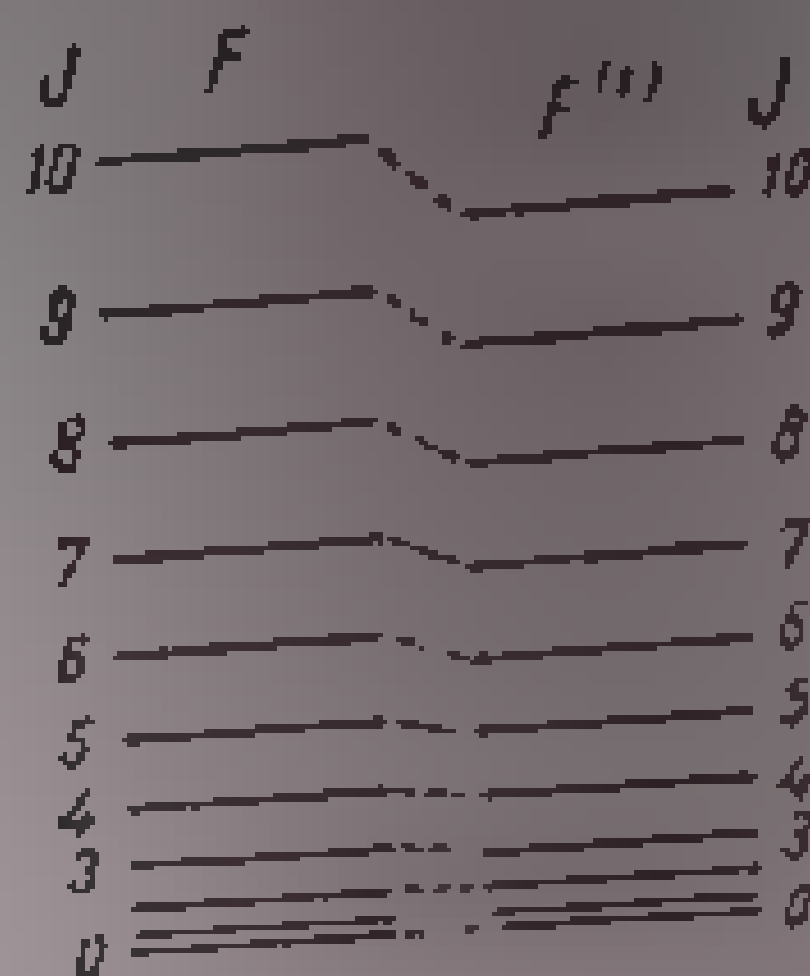


Fig. 1.21. Nivelele de rotație a două molecule izotopice pentru care  $\rho = 0,95$  [1a].

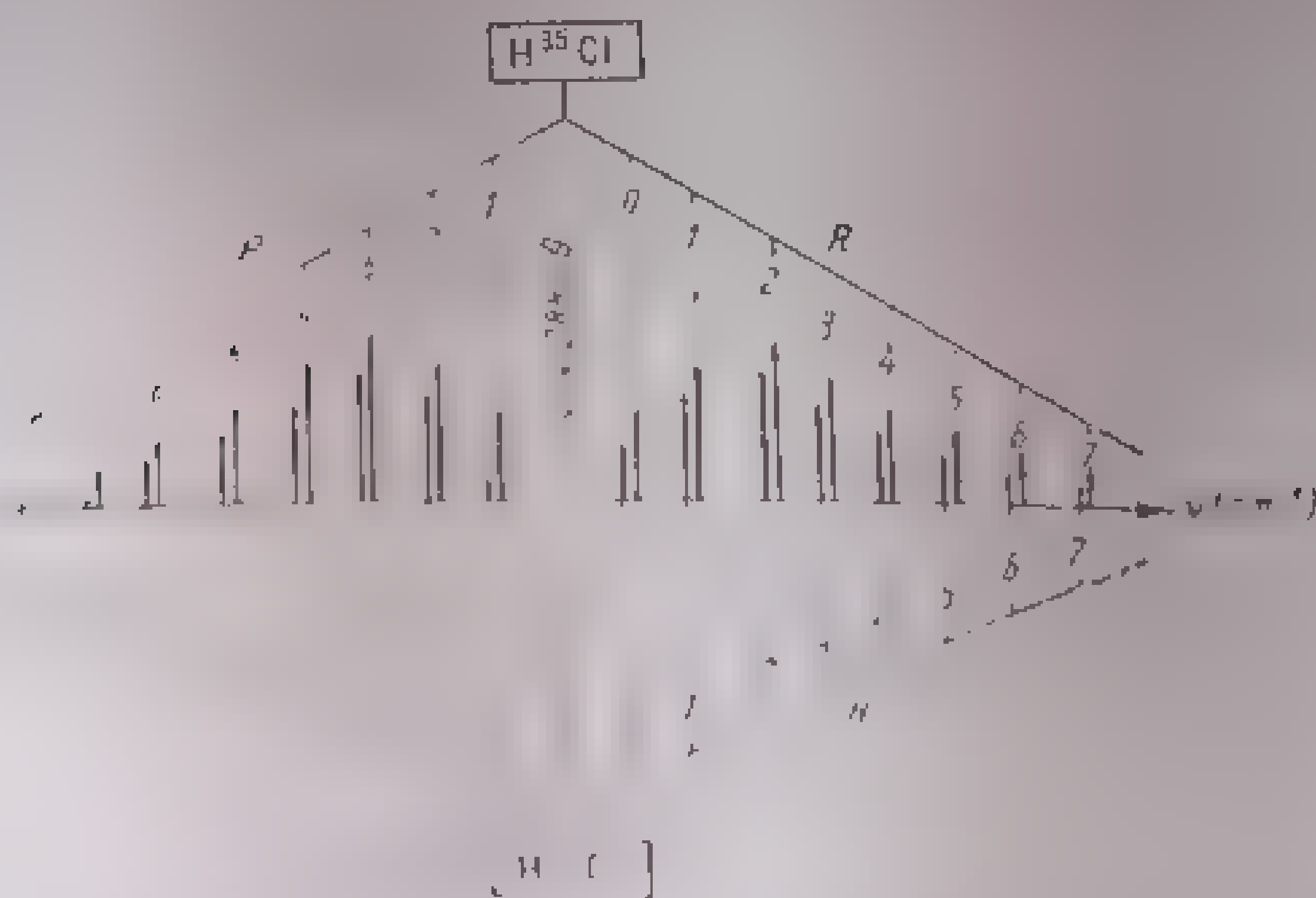


Fig. 1.22. Prepararea benzilor de rotație-vibrație ale moleculelor  $H^{35}Cl$  și  $H^{37}Cl$ .

În rotație, izotopul mai greu face ca valoarea constantei  $B$  să scadă (ce este întotdeauna mai mic decît 1); nivelele de energie corespunzătoare (fig. 1.21) sînt și în acest caz mai joase decît ale moleculei „normale“:

$$E = BJ(J+1) \\ E^{(1)} = B^{(1)}J(J+1) = \rho^2 BJ(J+1). \quad (1.87)$$



În mișcarea de rotație-vibrație se poate considera, în primă aproximație, că efectul izotopie este suma efectelor izotopice de rotație și vibrație descrise anterior. În acest caz se modifică nu numai diferența frecvenței benzilor de rotație și distanța dintre linii. Datorită diferențelor în energie între rotație și vibrație, deplasările izotopice vibraționale sînt mult mai mici decît cele de rotație.

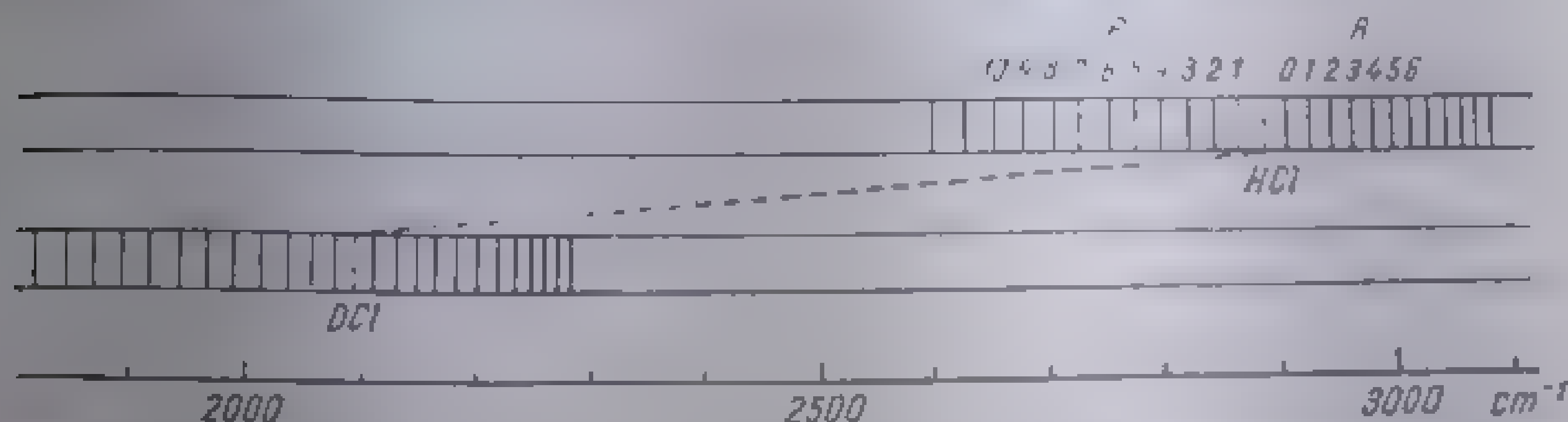


Fig. 1.23. Schema deplasării izotopice a benzii de rotație-vibrație a  $\text{HCl}$  și  $\text{DCl}$ .

Prima moleculă la care s-a pus în evidență efectul izotopie este molecula de acid clorhidric. Deplasarea liniilor în spectrul infraroșu din fig. 1.15 se datorește prezenței izotopului  $^{37}\text{Cl}$  în acidul clorhidric ordinar, în proporție de aproape 25%. Linia de intensitate mai mică din fiecare dublet corespunde izotopului mai greu a cărui frecvență de vibrație este mai scăzută. Aspectul acestui spectru este deci datorat suprapunerii spectrelor de rotație-vibrație ale  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$  și  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$  (fig. 1.22). În fig. 1.23 se arată schema deplasării izotopice în cazul perechii de molecule



### CAPITOLUL 3

## SPECTRELE INFRAROȘII ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Tratarea matematică a spectrelor infraroșii ale moleculelor poliatomice este considerabil complicată de creșterea numărului de grade de libertate ale moleculelor în funcție de numărul de atomi componenți. Din numărul tot mai mare de compuși organici, numai la foarte puțini (cei mai simpli) s-a putut efectua o analiză completă a spectrelor corespunzătoare.

Spectrele de rotație pură ale moleculelor poliatomice aparțin practic domeniului microundelor. Determinările curente în infraroșu se referă numai la spectrele de vibrație și rotație-vibrație (în cazurile în care se poate pune în evidență structura fină a benzilor). Așa cum se va arăta, calculul frecvențelor de vibrație devine practic imposibil chiar pentru moleculele nu prea complicate. Din această cauză, spectrofotometria în infraroșu aplicată în chimia organică are în momentul de față un caracter preponderent empiric. Există, totuși, o serie de informații importante care se pot obține prin corelarea datelor

teoretice cu cele experimentale. Acestea se referă, pe de o parte, la legătura strânsă dintre simetria moleculei și numărul de vibrații active în infraroșu, iar pe de altă parte, la legătura dintre conturul benzilor de rotație-vibrație și simetria moleculară.

Așa cum s-a arătat, activitatea în infraroșu a modurilor de rotație și vibrație este condiționată de variația concomitentă a momentului electric. În continuare se dă, într-o formă schematizată, exemplul simplu al moleculei triatomice luate de dioxid de carbon. În fig. 1.21, *a* este reprezentată convențional poziția de echilibru a fiecărui atom; centrele de greutate ale sarcinilor pozitive și negative coincid ( $\vec{r} = 0$ ), deci valoarea momentului electric ( $\vec{M} = e \cdot \vec{r}$ ) este zero. În rândurile *b* și *c* sunt redată pozițiile extreme ale vibrației *total*

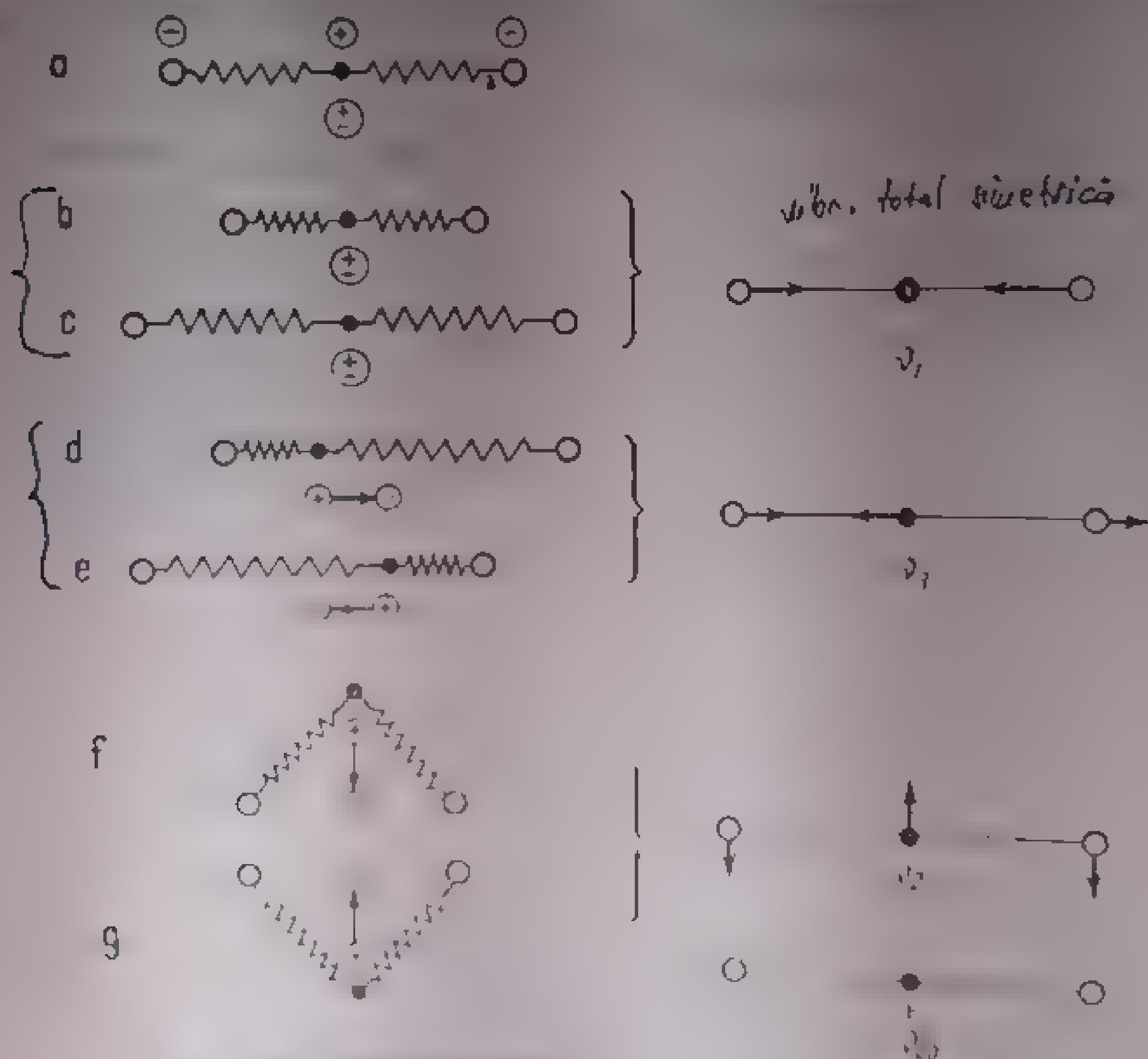


Fig. 1.21. Modurile de vibrație ale moleculei de dioxid de carbon:  
 ● - atom de carbon; ○ - atom de oxigen; și pentru modul  $\nu_2$ , semnul + arată deplasarea deasupra și de sub linia de echilibru, iar semnul - deplasarea dedesubtul  
 liniei de echilibru.

simetrice  $\nu_1$ . În acest mod de vibrație, centrele de greutate ale sarcinilor electrice coincid în permanență. Inexistența unei variații a momentului electric face ca vibrația  $\nu_1$  să fie inactivă în infraroșu; această vibrație se nu-

mește vibrație de valență simetrică, deoarece oscilațiile atomilor de oxigen au loc simetric față de atomul central de carbon și numai de o lungime a legăturilor de valență. Vibrația  $\nu_3$  (fig. 1.24, *d* și *e*) este o vibrație de valență asimetrică pe măsură ce un atom de oxigen se apropie, celălalt se depărtează de atomul de carbon care intră, și el, în vibrație. Mărimea și sensul momentului electric, care se formează din cauza deplasării atomilor respectiv, sunt date de prin vectorul determinat de pozițiile exacte ale centrelor de greutate de sarcinilor electrice. Vibrația de valență asimetrică în cazul celui de CO este deci activă în infraroșu, deoarece ea duce la apariția unui moment electric variabil. Vibrația de deformare  $\nu_2$  (în planul hîrtiei) are loc prin schimbarea unghiului  $\text{O-C-O}$  (fig. 1.24, *f* și *g*), fiind însoțit de apariția și variația concomitentă a

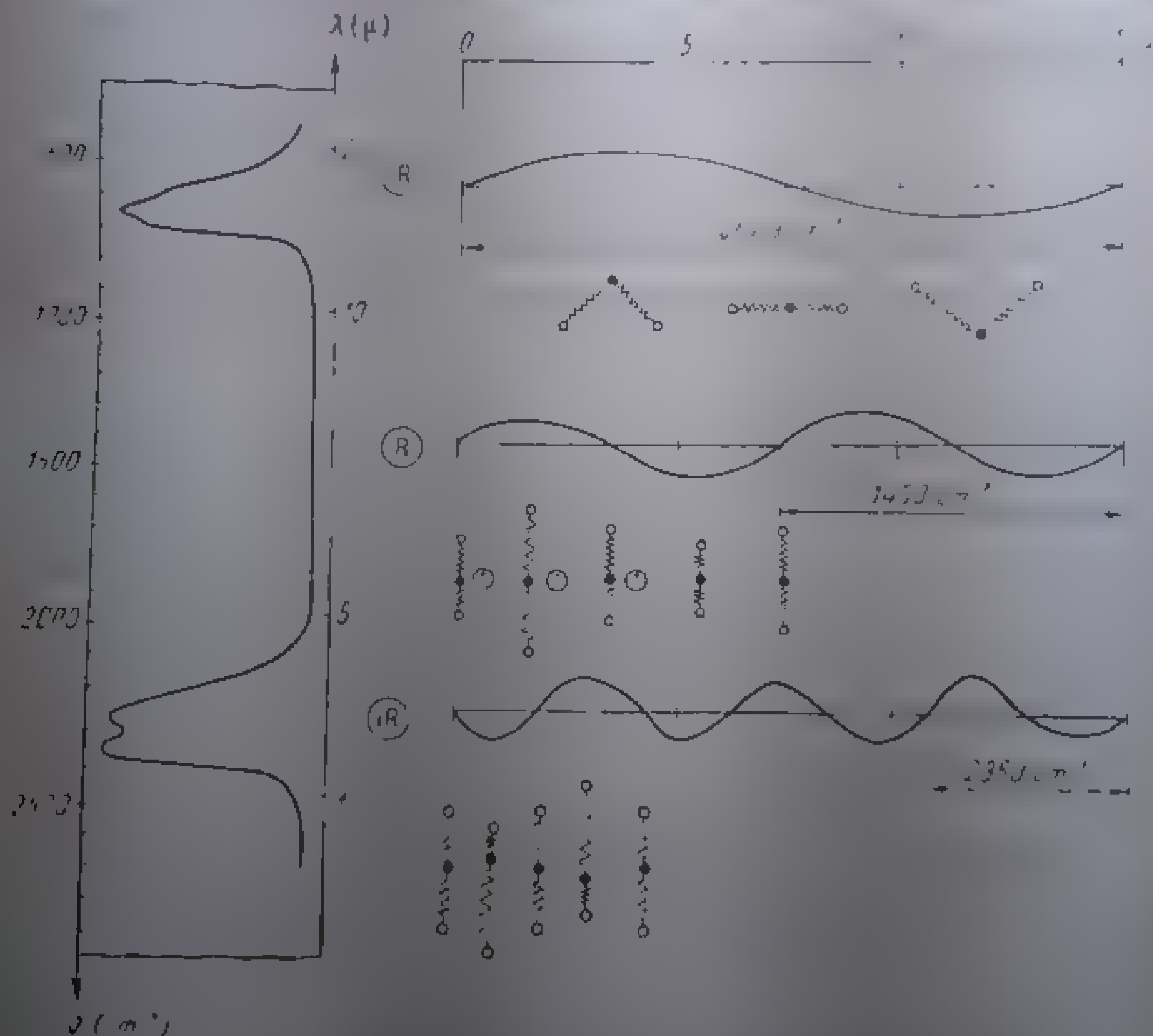


Fig. 1.25. Schema spectrului infraroșu al oxidului de carbon.

momentului electric, acest mod de vibrație este de asemenea activ în infraroșu. Molecula mai poate vibra asemănător modului  $\nu_{2a}$ , însă într-un plan perpendicular pe planul hîrtiei ( $\nu_{2b}$ ). Evident, frecvența vibrațiilor și variația momentului electric este aceeași; în spectrul infraroșu apare deci o singură bandă corespunzătoare ambelor moduri de vibrație. Aceste două moduri de vibrație





Molecula  $XY_2$  are de asemenea o *axă de simetrie*  $C_2$ , situată la intersecția planelor ( $\sigma_1$ ) și ( $\sigma_2$ ). În general, operația de simetrie corespunzătoare unei axe de simetrie  $C_p$  este rotirea moleculei în jurul axei cu un unghi de  $360^\circ/p$  pentru obținerea unei configurații identice. Același rezultat se obține dacă operația este efectuată de 2, 3, ...,  $n$  ori consecutiv, cu alte cuvinte dacă molecula se rotește în jurul axei cu  $360^\circ n/p$  grade, unde  $n = 1, 2, 3, \dots, p-1$ . Notățiunile operațiilor corespunzătoare sunt  $C_p, C_2, C_3, C_4, C_6, C_\infty$  și  $C_2, C_3, C_4, C_6, C_\infty$  etc. Operațiunea *ciclică* al operației. Au aceeași semnificație și  $C_2, C_3, C_4, C_6, C_\infty$  etc. cu  $p = 2, 3, 4, 5, 6$ , și  $\infty$ . Un alt caz este cazul moleculelor liniare ( $h = 1, 2, 3, \dots, h$ ) care se pot roti în jurul axei  $C_\infty$  cu o infinitate de unghiuri fără a schimba configurația. Orice axă de simetrie trece în mod necesar prin centrul de greutate al moleculei. Dacă există mai multe axe de simetrie, ele se intersectează în acest centru. Planele care conțin axa de simetrie sunt numite *plane de simetrie* (verticale), planele perpendiculare pe axa de simetrie sunt numite *plane de simetrie* (orizontale). Dacă planele sau axele de simetrie sunt de ordin  $p$  de simetrie, notația lor este  $\sigma_p, \sigma_h, \sigma_v, C_p$  etc. Dacă axa de simetrie este de ordin  $p$  și este cu axa  $z$  a sistemului.

Molecula  $X_2Y_4$  reprezentată în fig. 1.26, *b* are trei axe de simetrie  $C_2$  perpendiculare între ele, două plane de simetrie  $\sigma_v$  și un plan de simetrie  $\sigma_h$ . Dacă se unește printr-o linie fiecare dintre atomii acestei molecule cu punctul de intersecție  $i$  al celor trei axe  $C_2$ , se întinde în prelungirea acestei linii, la aceeași distanță de punctul  $i$  (deci în poziție opusă), un atom echivalent. Punctul  $i$  se numește *centru de simetrie*. Operația de simetrie corespunzătoare este oglindirea atomilor în  $i$ , denumită *inversune*. O moleculă nu poate avea decât un singur centru de simetrie. Atomii unei molecule cu centru de simetrie sînt deci dispuși în perechi, cu excepția atomului, care este situat eventual chiar în centrul de simetrie.

Molecula  $X_2Y_2Z_2$  din fig. 1.26, *c* prezintă un plan de simetrie  $\sigma_h$  perpendicular pe axa  $C_2$  și un centru de simetrie  $i$ . Dacă această moleculă s-ar roti cu  $180^\circ$  în jurul uneia dintre axele  $S_2$  nu ar mai avea configurația inițială decât dacă după rotire s-ar reflecta într-un plan perpendicular pe axa  $S_2$ . Din cauza operației combinate ( rotație-reflexie ) necesare pentru redobîndirea configurației inițiale, axa  $S_2$  constituie un element de simetrie complex, denumit *giroidă*. Este evident că operația  $S_2$  are același efect ca inversunea. Orice moleculă care are o axă  $C_p$  și un plan  $\sigma_h$  perpendicular pe  $C_p$  are și o axă  $S_p$ ; existența unei axe  $S_p$  nu implică însă neapărat existența unei axe de simetrie de același ordin decât cînd  $p$  este impar. Dacă  $p$  este un număr par,  $S_p$  implică prezența unei axe de simetrie de ordinul  $p/2$ . De exemplu, molecula  $XY_4$  din fig. 1.26, *d* are o axă  $S_4$  și una  $C_2$ , fără a avea o axă de simetrie  $C_4$ . În schimb, molecula plană  $XY_3$  (fig. 1.26, *e*), care posedă o axă de rotație-reflexie de ordinul trei, are în același timp o axă  $C_3$  și un plan  $\sigma_h$ . Dacă în molecula din fig. 1.26, *f*, atomii  $Y$  ar fi situați alternativ deasupra și dedesubtul planului format de cei șase atomi  $X$ , ar exista o axă  $S_6$ , dar nu ar mai exista axa  $C_6$ . Dintre toate axele complexe, numai *tetragroida* este un element de simetrie într-adevăr nou.

Ultimul element de simetrie este *identitatea*  $I$ . Operația corespunzătoare constă în a lăsa molecula nemodificată, cu alte cuvinte a lăsa nemodificate atât configurația cât și coordonatele atomilor. Evident, *identitatea* nu este

o operație de simetrie propriu-zisă (nu este de fapt o operație în sine); ea este aplicabilă oricărei molecule, oricât de asimetrică ar fi. Introducerea *identității* are un sens matematic.

În general, dacă se efectuează succesiv două operații de simetrie, rezultatul este același cu al unei alte operații posibile în moleculă. De exemplu, în molecula cu simetrie ternară  $XY_3$  din fig. 1.26,  $e$ ,  $(C_3)^3 = I$ . Dacă se notează cei trei atomi  $Y$  cu  $Y_a$ ,  $Y_b$  și  $Y_c$  și planele care conțin atomii respectiv cu

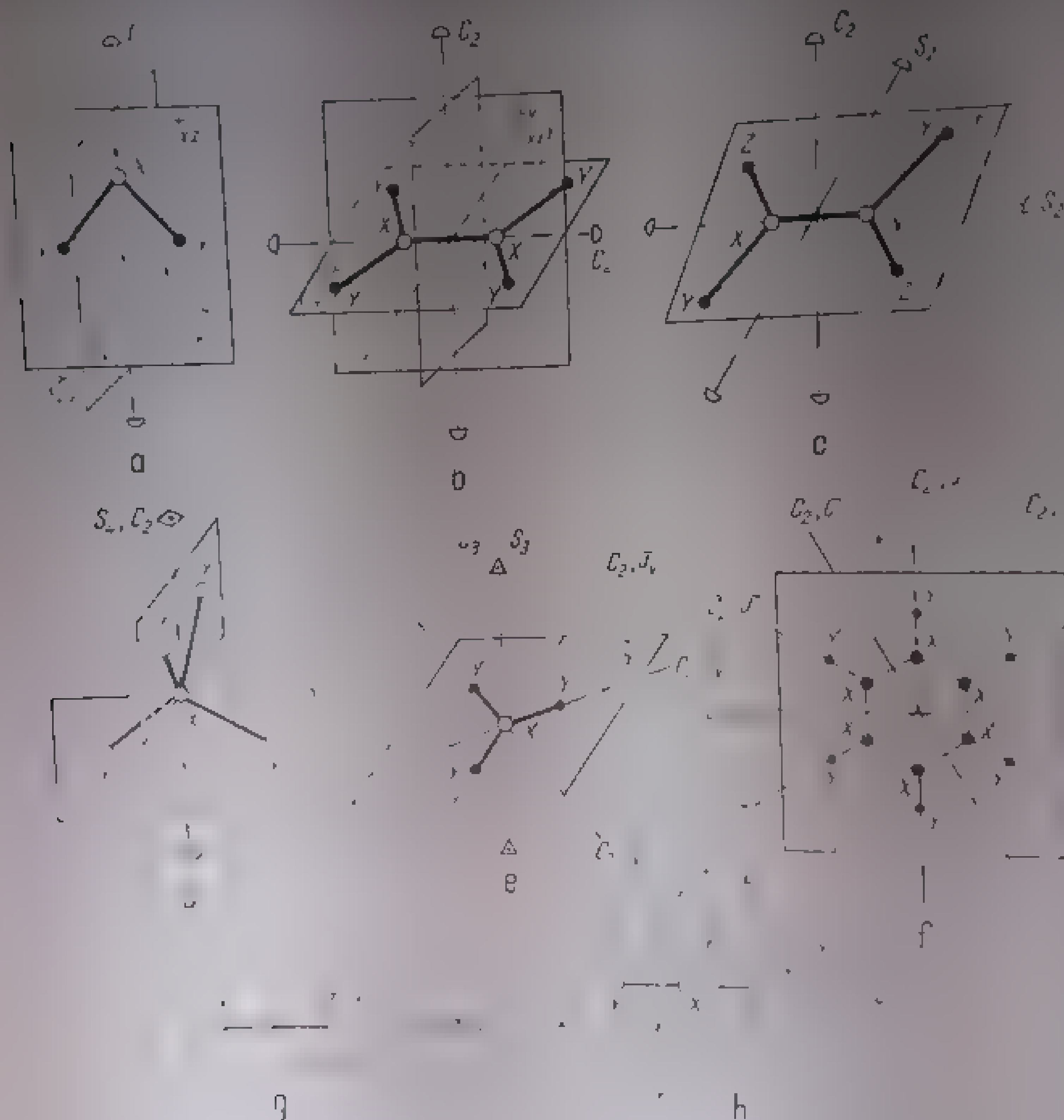


Fig. 1.26. Elemente și operații de simetrie.

$\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  și  $\sigma_c$  (fig. 1.27, a) și se efectuează operația  $\sigma_a$  de două ori, se obține același rezultat ca cel care s-ar obține prin aplicarea operației  $I$ ; deci  $(\sigma_a)^2 = I$ . În exemplul luat mai sus sunt posibile și alte egalități, ca de exemplu  $\sigma_b C_3 = \sigma_c$  sau  $(C_3)^2 = (C_3)^{-1}$ . Aceasta proprietate a moleculei, care constă în a obține prin aplicarea succesivă (produsul) a două operații de simetrie același rezultat ca

prin aplicarea unei a treia din operațiile posibile în moleculă, se încadrează în una din proprietățile generale a ceea ce este cunoscut în matematica sub denumirea de *grup*. Între produsele operațiilor de simetrie și produsele algebrice există o analogie aproape totală; diferența constă în faptul, că ordinea

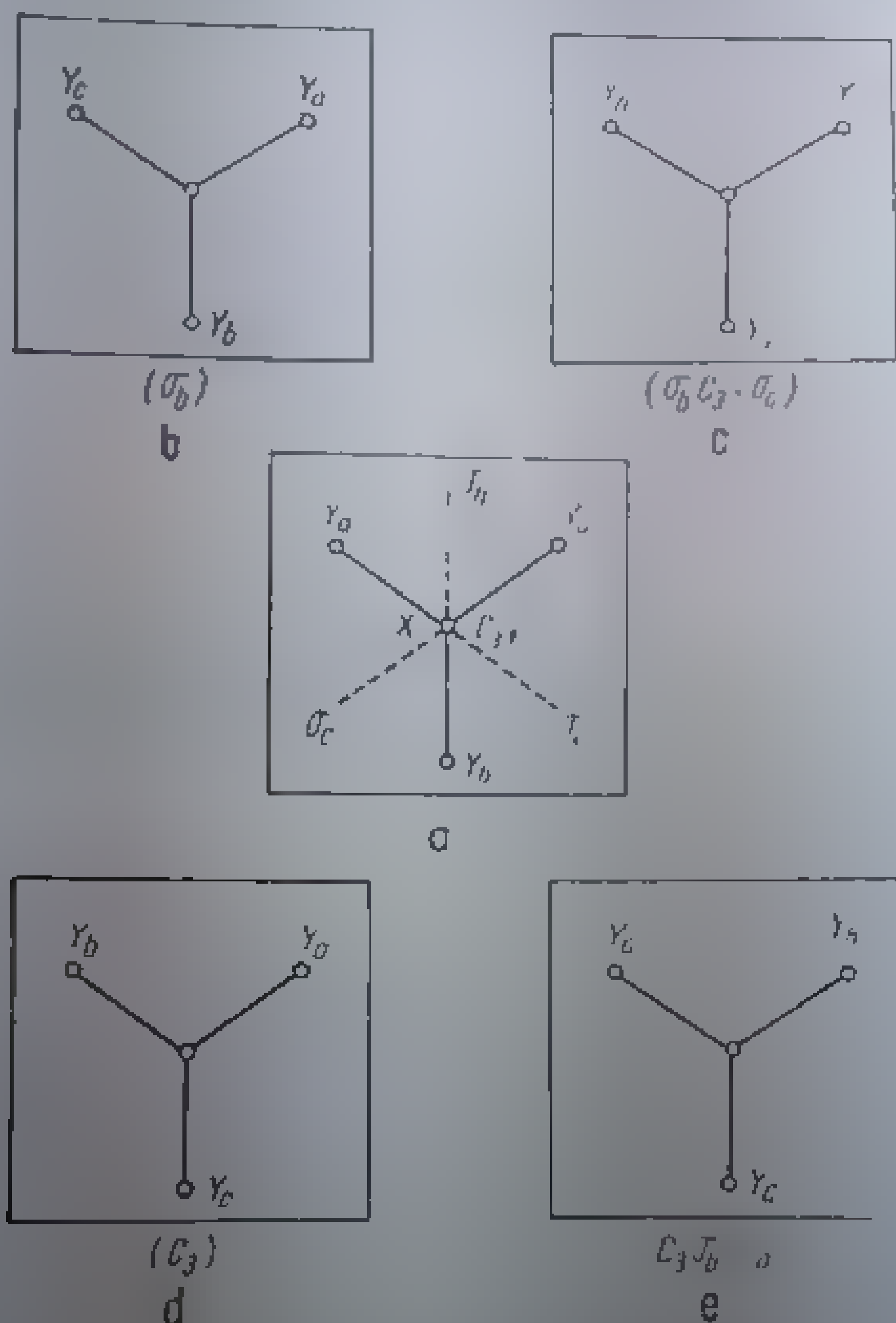


Fig. 1.27. Molecula  $XY_3$ .

a — înainte de aplicarea operațiilor de simetrie;  
b, c, d, și e — după aplicarea operațiilor  $\sigma_b$ ,  $\sigma_b C_3$ ,  $C_3$  și  $C_3 \sigma_b$ .

în care se aplică operațiile de simetrie prezintă de obicei importanță. Astfel, dacă produsul  $\sigma_b C_3 = \sigma_c$  (v. mai înainte), produsul  $C_3 \sigma_b = \sigma_a$  (v. fig. 1.27).

Oricărei operații de simetrie  $R$  care aduce molecula dintr-o poziție 1, într-o altă poziție 2, îi corespunde o operație *inversă*  $R^{-1}$ , care readuce molecula din poziția 2 în poziția 1. Cu alte cuvinte  $RR^{-1} = I$ ; deoarece și  $R^{-1}R = I$ , rezultă că  $RR^{-1} = R^{-1}R$ . *Inversa* unei operații poate să fie operația însăși (de exemplu în fig. 1.27, a, *inversa* operației  $\sigma_b$  este tot  $\sigma_b$ ) sau o altă operație [de exemplu, în aceeași figură, *inversa* operației  $C_3$  este  $(C_3)^2$ ].

Totalitatea operațiilor de simetrie posibile într-o moleculă constituie un *grup de operații de simetrie*. Setul de operații care constituie grupul urmă-

toarele proprietăți: 1) produsul a două sau mai multe operații este echivalent cu una din operațiile care compun setul; 2) în set există întotdeauna o operație de identitate; 3) produsul a două sau mai multor operații se supune regulii asociative a înmulțirii; 4) oricărei operații de simetrie din set îi corespunde o operație inversă.

În tabela alăturată este redat grupul operațiilor de simetrie posibile în molecula din fig. 1.26, a:

	$I$	$C_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$I$	$I$	$C_2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_2$	$C_2$	$I$	$\sigma_2$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$I$	$C_2$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$C_2$	$I$

Se pot verifica cu ușurință proprietățile grupului:

- 1)  $C_2\sigma_1 = \sigma_2$ ;  $C_2I = C_2$  etc.
- 2) În set există operația de identitate  $I$ .
- 3)  $C_2(\sigma_1\sigma_2) = (C_2\sigma_1)\sigma_2$ .
- 4)  $C_2(C_2)^{-1} = I$ .

Așa cum se arată mai departe, în funcție de elementele de simetrie pe care le posedă, moleculele pot fi încadrate într-un număr limitat de grupe de simetrie denumite *grupe punctuale*, cărora le corespund grupe de operații de simetrie în sensul matematic menționat mai sus.

b. **Grupe punctuale.** Numărul de operații de simetrie dintr-o moleculă depinde de numărul și ordinal elementelor de simetrie existente. Cu cât numărul acestora este mai mare, cu atât molecula este mai simetrică. Așa cum s-a arătat, pe de o parte unele elemente de simetrie implică prezența altora, iar pe de altă parte, în anumite situații, unele elemente exclud pe altele (v. p. 57). Există deci un număr limitat de combinații de elemente, respectiv de operații de simetrie posibile într-o moleculă. Fiecare dintre combinațiile de operații posibile a unuia și aceluiași cel puțin un punct (centrul de greutate) al moleculei rămânând neschimbat, constituie o *grupă punctuală*. Grupa punctuală este, în sens matematic, un grup, care este alcătuită din operații de simetrie care alcătuiesc ele însăși un grup prin respectarea condițiilor matematice menționate mai sus. *Teoria grupurilor* arată că există un număr limitat de *grupe punctuale*. Așadar, prezintă avantajul important că face posibilă *clasificarea* moleculelor de molecule *care se găsesc într-un număr relativ mic de grupe*, comparat cu numărul și natura elementelor de simetrie. În spectroscopia infraroșie, nomenclatura grupelor punctuale este cea folosită în cristalografie datorită lui A. M. Schoenflies<sup>1</sup>. În tabela 1.1 se prezintă primele 10 grupe punctuale în care se încadrează moleculele organice<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Spre deosebire de molecule, cristalele nu pot avea decât axe de ordinul 1, 2, 3, 4 sau 6,  $C_5$  și  $C_7$  sunt excluse din această cauză. În cristalografie există numai 32 *grupe punctuale* cărora le corespund 32 clase de cristale. Nu toate grupele punctuale din cristalografie sunt reprezentate în structura moleculară, așa cum unele grupe punctuale molecule nu s-au întâlnesc în cristalografie.

<sup>2</sup> Pentru a evita confuzia cu elementele și operațiile de simetrie corespunzătoare, simbolurile grupelor punctuale este tipărit cu caractere aldine (grase).

Cea mai simplă grupă  $C_1$  cuprinde moleculele total asimetrice, singurul element de simetrie al acestora este identitatea.

Moleculele care posedă numai o axă de simetrie  $C_p$  aparțin *grupei punctuale*  $C_p$ . Operațiile corespunzătoare sînt  $I, C_p, (C_p)^2, \dots, (C_p)^{p-1}$ .

Dacă în afara axei principale  $C_p$  există an număr  $p$  axe  $C_2$  perpendiculare pe axa  $C_p$ , molecula aparține *grupe punctuale duble*  $D_p$ .  $D_2$  este, în mod obișnuit notat cu  $V$  (provenind de la cuvîntul german *Vierengruppe*).

Dacă molecula are și un plan  $\sigma_h$  care conține angajul de  $C_2$  le ca  $C_p$ , *grupa punctuală* corespunzătoare este  $D_{ph}$ .  $\sigma_h$  reprezintă, de fapt, o axă  $S_p$ . Această grupă nu implică existența a  $p$  axe  $C_2$  (cu  $C_p$  este în raport  $po$ ), apare și un centru de simetrie  $i$ , împreună cu o axă  $S_2$ . Pentru  $D_{2h}$  se utilizează deseori notația  $V_h$ .

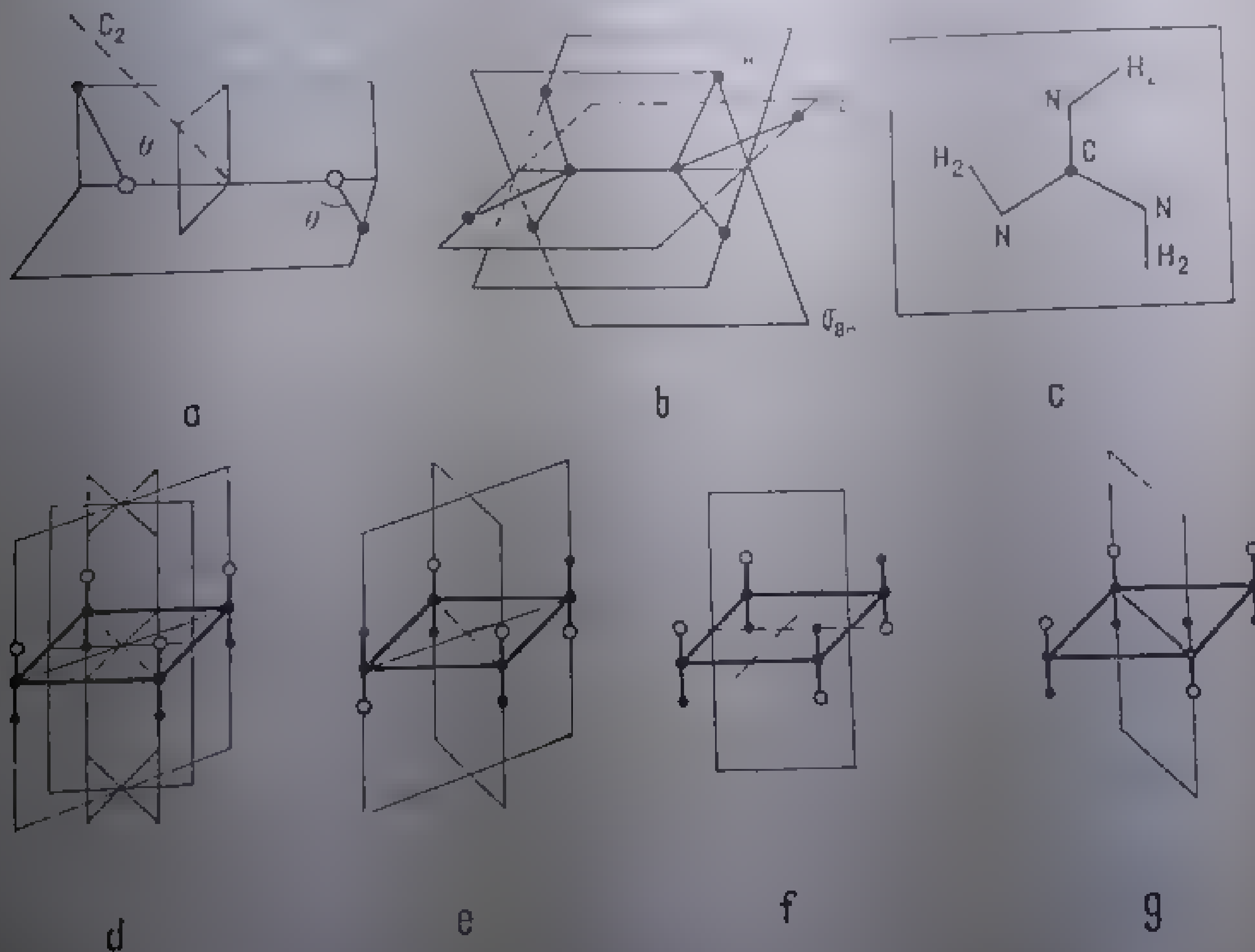


Fig. 128. Molecule care aparțin unor grupe punctuale axiale.

Un plan  $\sigma_h$  perpendicular pe o axă  $C_p$ , însoțite de o axă  $S_p$ , formează elementele de simetrie care aparțin *grupe punctuale*  $C_{ph}$ . Când  $p = 1$ , operațiile posibile sînt  $I$  și  $\sigma_h$ ; grupa  $C_{1h}$  este denumită  $C_s$ .

Dacă în afară de o axă  $C_p$  există în moleculă un număr  $p$  de plane de simetrie verticale care trec prin  $C_p$ , noua grupă derivată din  $C_p$  este *grupa punctuală*  $C_{pv}$ .  $C_{1v} = C_{1h} = C_s$ .



O moleculă care conține numai o axă  $S_p$  în care  $p$  este un număr par aparține grupei punctuale  $S_p$ . Operațiile acestei grupe sînt  $I, S_p, (S_p)^2, \dots, (S_p)^{p/2-1}$ . Dacă  $p$  este un număr impar,  $S_p = C_{ph}$ . Dacă  $p=2$ , grupa punctuală conține operațiile  $I$  și  $S_2$  și; pentru această grupă se folosește deseori notația  $C_i$ .

Grupa punctuală  $D_{pd}$  derivă din grupa  $D_p$  prin adăugarea unui set de  $p$  plane de simetrie verticale, bisectoare ale unghiurilor dintre două axe  $C_2$  succesive. Planele diagonale  $\sigma_d$  trec prin axa  $C_p$ . Cînd  $p=2$ , grupa se notează cu  $V_d$ .

Grupele punctuale descrise mai sus se formează cu ajutorul unei singure axe  $C_p$  ( $p=1, 2, 3, 4, 5, 6$  sau  $\infty$ ) sau din diferite combinații de axe  $C_2$  perpendiculare pe  $C_p$  și cu plane  $\sigma_v$ ,  $\sigma_h$  sau  $\sigma_d$ ; aceste grupe sînt cuprinse sub denumirea generală de *grupe punctuale axiale*. Majoritatea moleculelor (cu excepția celor cu atom central:  $CH_4$ ,  $SF_6$ ) aparțin acestor grupe. Fig. 1.28 ilustrează cîteva exemple.

Grupele care prezintă mai multe axe de simetrie de ordin superior sînt denumite *grupe punctuale cubice*, deoarece ele stau la baza sistemului cristalin cubic.

Prima dintre grupele cubice este *grupa punctuală tetraedrică T*; o moleculă care face parte din această grupă are patru axe  $C_3$  formînd între ele unghiuri de  $109^\circ 28' 16''$  și trei axe  $C_2$  perpendiculare între ele (v. tabela 1.4).

Grupa punctuală  $T_d$  implică în plus prezența unui plan de simetrie  $\sigma_d$  prin fiecare pereche de axe  $C_3$  (în total 6 plane).

Grupa punctuală octaedrică  $O$  cuprinde moleculele în care există trei axe  $C_4$  perpendiculare între ele și patru axe  $C_3$  orientate astfel încît fiecare trece prin două axe  $C_4$ .

O moleculă care are, în afara elementelor grupei  $O$ , un centru de simetrie face parte din grupa punctuală  $O_h$ . Într-o astfel de moleculă sînt implicate, în afara celor nouă axe  $C_2$ , nouă plane de simetrie și trei axe  $S_6$  care coincid cu axele  $C_4$ .

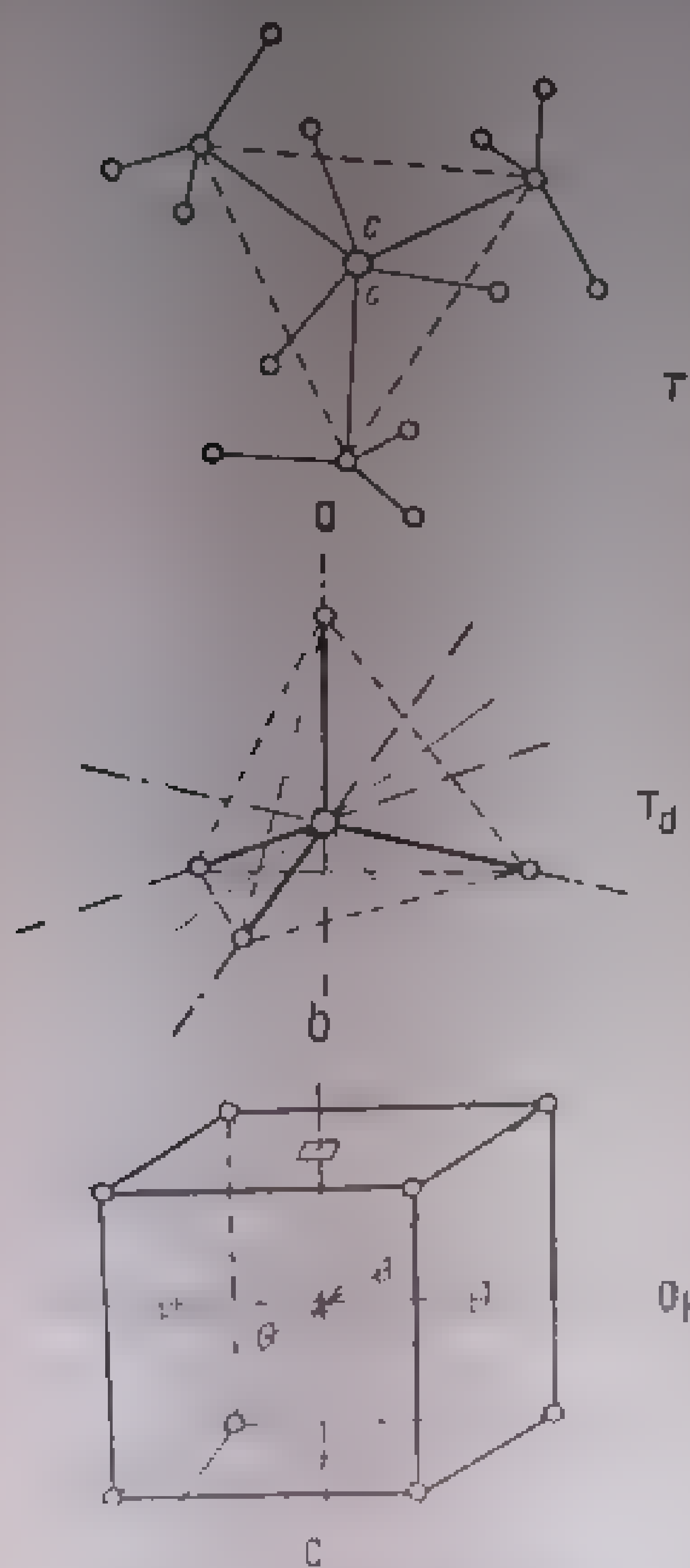


Fig. 1.29. Moleculele (a) — neopenton; (b) — tetrahedru; (c) — octaedru.





figurii. Se poate considera, în prima aproximație, că nu există un moment unghiular electronic în jurul acestor axe. Numărul cuantic  $K$  poate lua valorile  $0, 1, 2, \dots, J$ ; el constatăm o măsură a vitezei cu care molecula se rotește în jurul axei figurii. Regulile de selecție ale giroscopului simetric având un moment electric de-a lungul axei figurii sînt:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ și } \Delta K = 0. \quad (1.92)$$

Deoarece  $K$  nu poate varia, la efectuarea diferenței termenilor spectrali termenul al doilea din formula (1.91) se simplifică. Căminele rotatorului rigid simetric sînt date în acest caz de formula (1.89), iar spectrul rezultat este format, ca și în cazul moleculelor libere, din două serii de linii echidistante. Rotatorul rigid constituie un model corespunzător rotatorului simetric al moleculelor simple. Dacă se ține seama de influența forței centrifuge, liniile spectrale nu mai sînt echidistante. Fiecare linie cu  $J > 0$  se scindează în  $J + 1$  linii corespunzătoare valorilor lui  $K$ . Efectul acesta este însă atît de mic încît este practic inobservabil.

Din cele arătate la paragraful 1 al acestui capitol (simetria moleculară, p. 56) rezultă că pot constitui un *rotator simetric propriu-zis* numai moleculele care au o axă  $C_3$  sau de ordin superior. Această axă este unica axă de simetrie și momentul electric existent trebuie să fie orientat de-a lungul său. Molecula de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  constituie un exemplu tipic de rotator *simetric alungit*;  $\text{C}_6\text{H}_6$  și  $\text{BF}_3$  sînt exemple de *rotator simetric aplatizat*. Dintre puținele cazuri de molecule ale căror spectre în infraroșu îndepărtat (peste  $70 \mu$ ) au fost determinate experimental, se citează  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$  și  $\text{PH}_3$ .

Există și molecule mai puțin simetrice sau chiar asimetrice, în care două din cele trei momente de inerție pot fi în mod *accidental* egale între ele. Spectrul unui *rotator simetric accidental* nu este tot atît de simplu ca al unui rotator simetric propriu-zis din cauza complicării regulilor de selecție.

Dacă o moleculă are două sau mai multe axe  $C_3$  sau de ordin superior ea constituie un *rotator sferic* în care  $I_A = I_B = I_C$ . Din această categorie fac parte toate moleculele care aparțin grupelor punctuale cubice (de exemplu  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  etc.). Lipsa evidentă a unui moment electric permanent face ca aceste molecule să nu absoarbă în infraroșu, îndepărtat sau în domeniul microundelor. Numai unele molecule, mai puțin simetrice, care ar constitui un *rotator sferic accidental*, ar putea avea spectre de rotație corespunzătoare; nu se cunosc însă pînă în prezent astfel de molecule.

Este evident că majoritatea moleculelor aparțin așa-numitei clase a *rotatorului asimetric*. Aceste molecule au cel mult una sau mai multe axe de ordinul doi și au cele trei momente principale de inerție diferite. Teoria nivelelor de energie rotațională a unor astfel de molecule duce la ecuații mult mai complicate decît cele descrise mai sus. Însăși abordarea acestui subiect depășește cadrul lucrării de față.

Se menționează încă o dată că majoritatea spectrelor de rotație aparțin domeniului microundelor.

### 3. Vibraţia moleculelor poliatomice

a. **Modelul mecanic al moleculei.** Pentru descrierea mişcărilor de vibraţie din moleculele poliatomice se pot folosi *modele mecanice* alcătuite din mase sferice proporţionale cu masele atomilor respectiv; aceste sfere sînt legate între ele prin arcuri simple a căror lungime ş. constantă de forţă sînt proporţionale cu distanţele interatomice şi cu forţele legăturilor chimice corespunzătoare. Ungiturile dintre legături sînt aceleaşi în model ca şi în molecula reală.

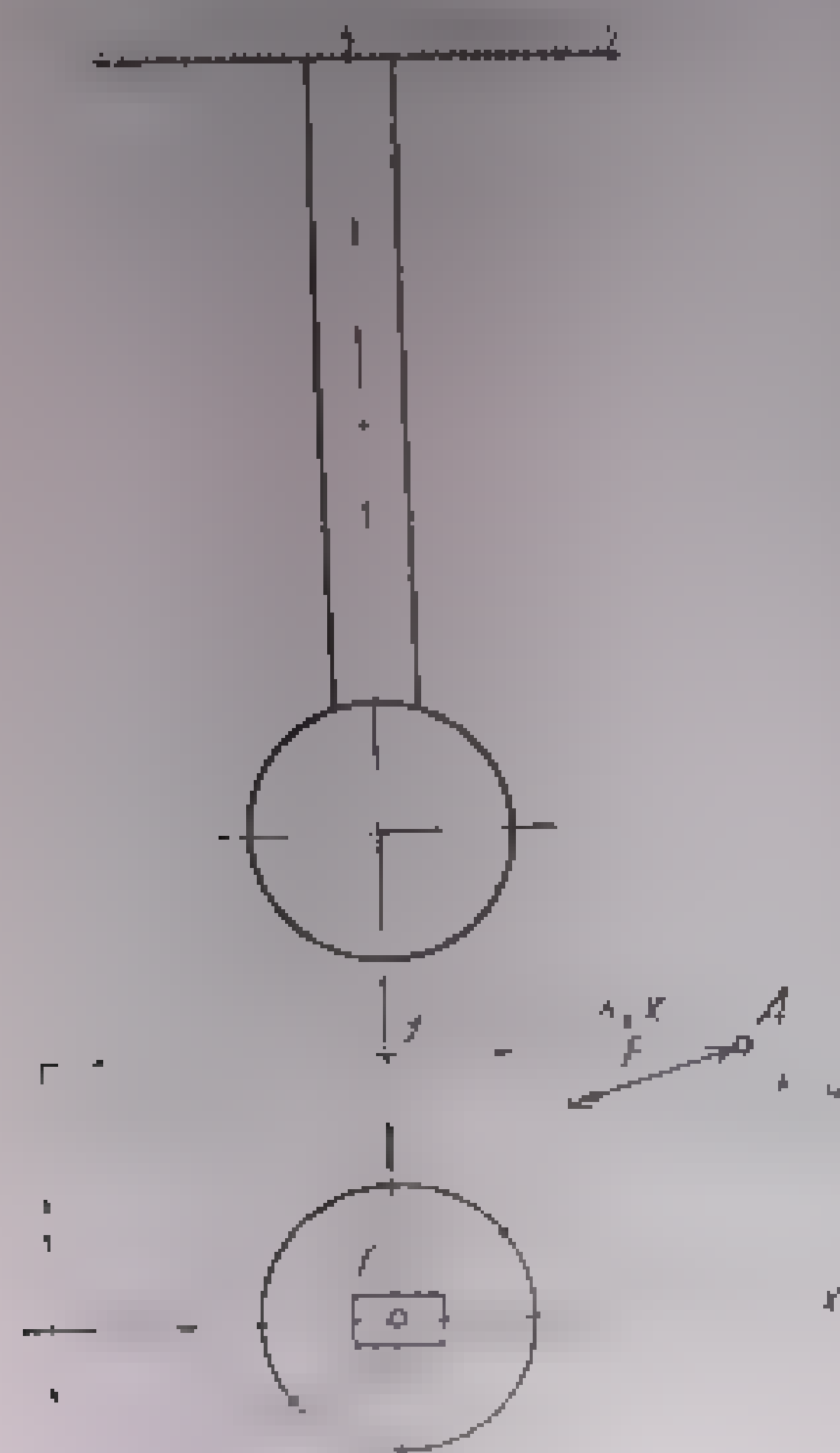


Fig. 1.30. Modelul mecanic al moleculei.

b. **Moduri normale de vibraţie.** **Vibraţii degenerate.** Se alege întâi cazul simplu al vibraţiei unei singure mase  $m$ , suspendată la capătul unei bare elastice omogene cu secţiune dreptunghiulară (fig. 1.30).

Dacă se deplasează această masă la o mică distanţă de poziţia de echilibru, de-a lungul axei  $Ox$ , lăsînd-o apoi să se mişte liber, ea va efectua o *oscilaţie armonică liniară* a cărei frecvenţă este  $\nu'_x = \frac{1}{2\pi} (k_x/m)^{1/2}$ ;  $k_x$  este constanta de forţă în direcţia  $Ox$ , iar  $k_x x$  este forţa elastică rezultată în urma deplasării în poziţia  $x$ . Dacă se repetă experienţa în direcţia  $Oy$ , are loc de asemenea, o oscilaţie armonică cu frecvenţa  $\nu'_y = \frac{1}{2\pi} (k_y/m)^{1/2}$ . În cazul în care bara elastică are secţiunea dreptunghiulară,  $\nu'_x \neq \nu'_y$  ( $\nu'_y < \nu'_x$ ).

Dacă deplasarea iniţială a masei  $m$  se face într-o altă direcţie decît  $x$  sau  $y$ , forţa elastică  $F$  va fi în permanenţă orientată către  $O$ , de unde  $k_x = k_y$ ; mobilul execută în acest caz o mişcare mult mai complicată decât oscilaţia armonică liniară, cunoscută sub numele de *mişcare de Lissajous*. Componentele  $x$  şi  $y$  ale acestei mişcări sînt totuşi armonice liniare:

$$x = x_0 \cos 2\pi\nu'_x t, \quad y = y_0 \cos 2\pi\nu'_y t, \quad (1.93)$$

unde  $x_0$  şi  $y_0$  sînt coordonatele punctului de plecare al mobilului. Mişcarea Lissajous este rezultatul superpoziţiei a două mişcări armonice liniare, de aceea se numesc aceste *vibraţii normale* sau *moduri normale de vibraţie* ale moleculei.

Există două cazuri deosebiţi de desfăşurare a mişcărilor Lissajous: dacă raportul  $\nu'_x/\nu'_y$  este raţional, mobilul revine după un anumit timp în poziţia iniţială A şi repetă aceeaşi mişcare (fig. 1.31. a), dacă raportul frecvenţelor este

teoretic poate exista şi o componentă  $z$  (în direcţia axei longitudinale), dar deoarece  $\nu'_z$  este mult mai mic decît  $\nu'_x$  şi  $\nu'_y$ , această componentă nu este luată, de obicei, în consideraţie.



național, mobilul nu va reveni niciodată pe propriile sale urme;  $\beta$  estea tind să acopere pînă la sfîrșit întreaga suprafață a dreptunghiului  $ABCD$  (fig. 1.31, *b*).

Dacă secțiunea barei este un pătrat sau un cerc, frecvențele celor două componente de mișcare sînt egale. Suprapunerea celor două mișcări armonice înmă înmă dă naștere la anumite condiții (vezi fig. 1.31, *a* și *b*), care pot să poată fi considerată tot ca un mod normal și se numește *vibrație degenerată*. Dacă între componente există o diferență de frecvență, mișcarea rezultantă este eliptică (fig. 1.31, *c*) sau circulară (în cazul particular în care diferența de frecvență

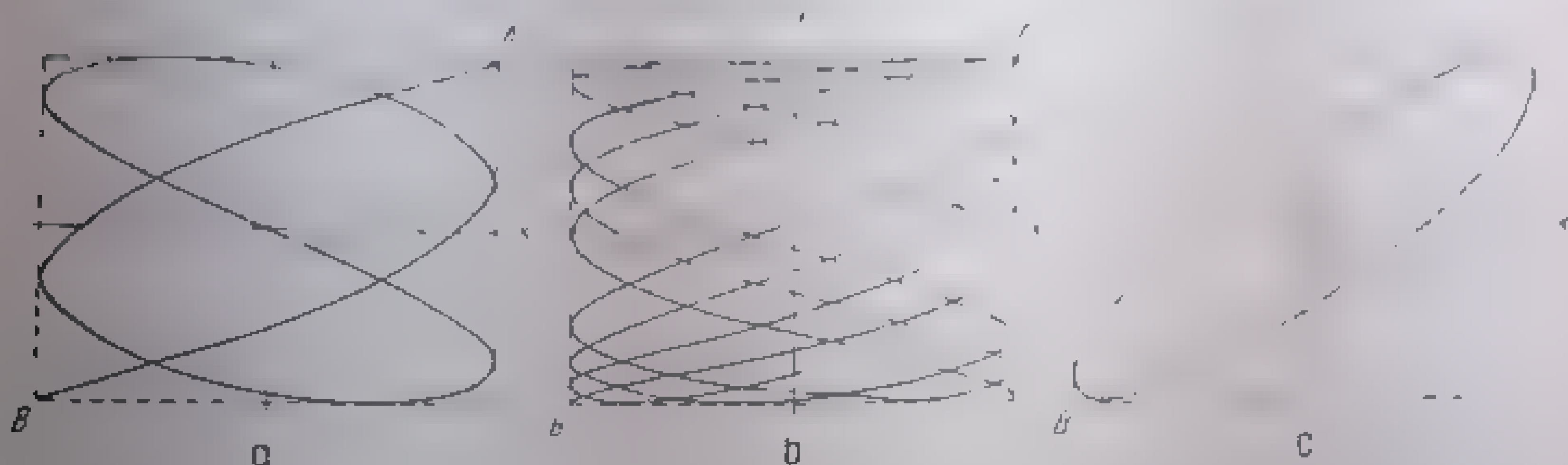


Fig. 1. 31. Curbele nașcătoare Lissajous [1b].

de fază este de  $90^\circ$ ). Pentru a putea include și aceste moduri în sfera noțiunii de *vibrație normală* trebuie să se renunțe la condiția identității fazelor.

Oricare ar fi secțiunea barei, mișcarea Lissajous este formată prin suprapunerea a două vibrații armonice liniare, reciproc perpendiculare.

**c. Cuplaj vibrațional. Condiția de rezonanță.** Dacă masa  $m$  este supusă unei oscilații forțate prin aplicarea unei forțe periodice cu frecvența  $\nu'_f$ , amplitudinea oscilației forțate este maximă cînd  $\nu'_f$  este egală cu  $\nu'_c$ , respectiv  $\nu'_y$ ; aceasta este condiția de rezonanță (în care cuplajul vibrațional este maxim). În cazul  $\nu'_f = \nu'_x$ , oscilațiile au loc numai în direcția  $x$ , iar în cazul  $\nu'_f = \nu'_y$ , oscilațiile au loc numai în direcția  $y$ , oricare ar fi direcția forței aplicate (cu condiția ca aceasta să aibă o componentă diferită de zero în direcția  $x$ , respectiv  $y$ ).

**d. Vibrațiile nucleelor într-un model molecular.** În cele ce urmează se vor descrie mișcările nucleelor în modelul mecanic al moleculei plane tetraatomice  $XYZ_2$  reprezentată în fig. 1.32. În acest model sînt reprezentate atît forțele de legătură chimică cît și celelalte forțe (mult mai slabe) de atracție interatomică (*forțe de cîmp*). Dacă se menține grupa  $YZ_2$  în poziție fixă și se deplasează  $X$  într-o altă direcție decît  $x$ ,  $y$  sau  $z$ , rezultă o mișcare Lissajous foarte complicată care se desfășoară și în afara planului  $xOy$ , deoarece constanta de forță în direcția  $z$  este, în acest caz, de același ordin de mărime cu celelalte două. Fiecare dintre cele trei vibrații care compun mișcarea Lissajous constituie o oscilație armonică liniară (vibrație normală). Dacă se suprimă condiția de rigiditate a grupei  $YZ_2$ , mișcarea Lissajous a particulei  $X$  nu va mai avea aceeași formă; mai mult decît atît,  $Y$  și cele două particule  $Z$  intră și ele în vibrație; în cele din urmă, fiecare dintre cele patru particule va executa

o mișcare Lissajous proprie, condiționată de mărimea și de direcția forțelor care o leagă de celelalte trei. Există anumite moduri de deplasare concomitentă a particulelor în urma cărora rezultă, ca și în cazul unei singure particule, *moduri normale de vibrație* care sînt caracterizate de faptul că fiecare particulă execută o mișcare armonică liniară cu aceeași frecvență și în aceeași fază cu celelalte particule. Cu alte cuvinte, fiecare nucleu atinge poziția deplasării maxime sau trece prin poziția de echilibru în același timp cu ceilalți. Amplitudinile pot fi (și, de obicei, sînt) diferite.

Datorită mișcărilor Lissajous, vibrația întregului model pare să se desfășoare la întimplare și în totală dezordine. În realitate ea este, așa cum s-a arătat, rezultatul suprapunerii unui anumit număr de vibrații normale.

În fig. 1.33 sînt redată schematic modurile normale de vibrație ale moleculei  $XYZ_2$ . Conform celor stabilite mai sus, dacă se deplasează cele patru nuclee în pozițiile indicate de săgeți și se lasă, toate o dată, să vibreze liber, fiecare va oscila în jurul unei poziții de echilibru, cu aceeași frecvență ca celelalte trei, în așa fel încît după fiecare perioadă de oscilație, nucleele vor ocupa pozițiile inițiale. În fig. 1.33 nu sînt redată decît săgețile care arată deplasările

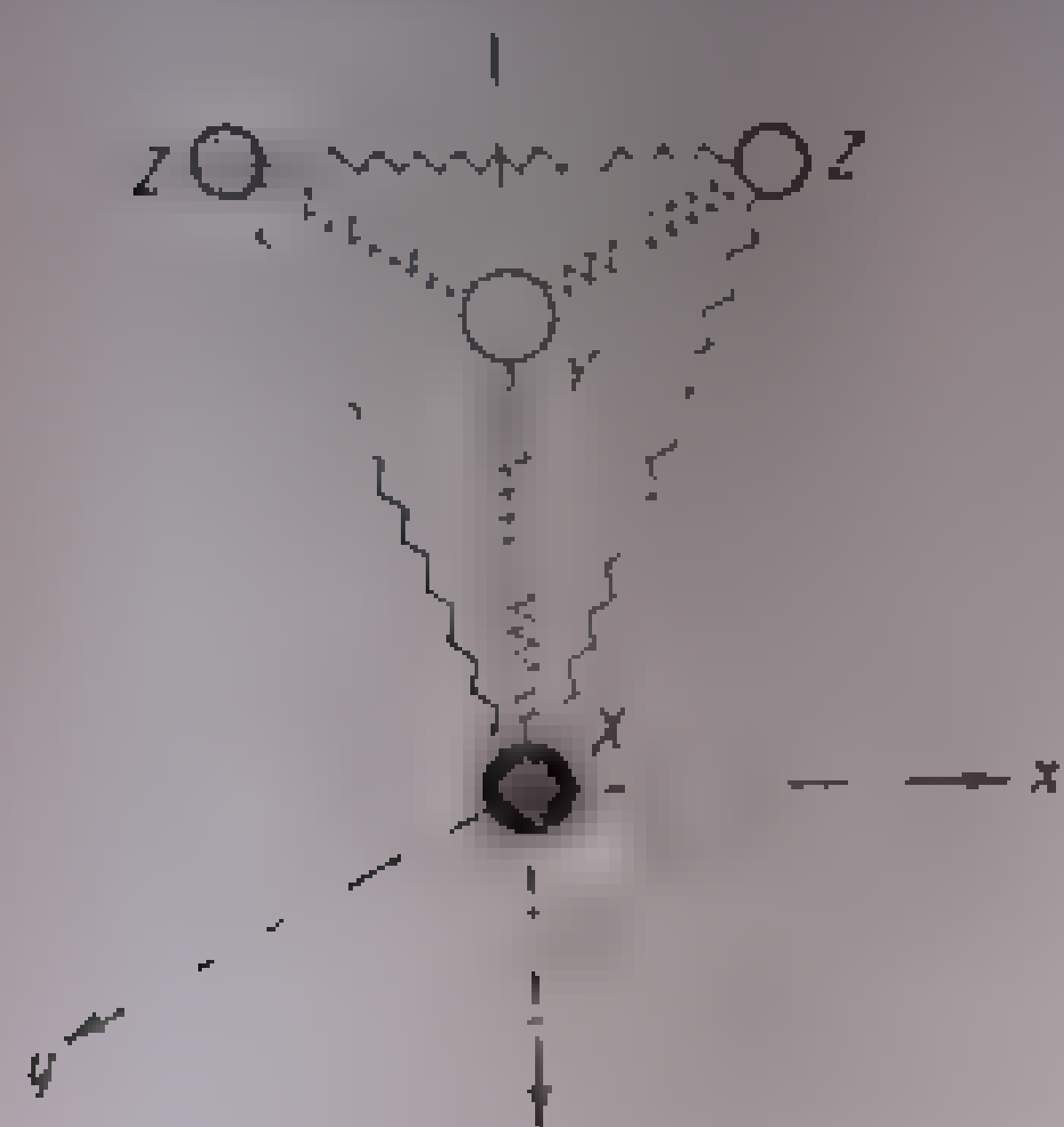


Fig. 1.32 Modelul mecanic al moleculei  $XYZ_2$  [1].

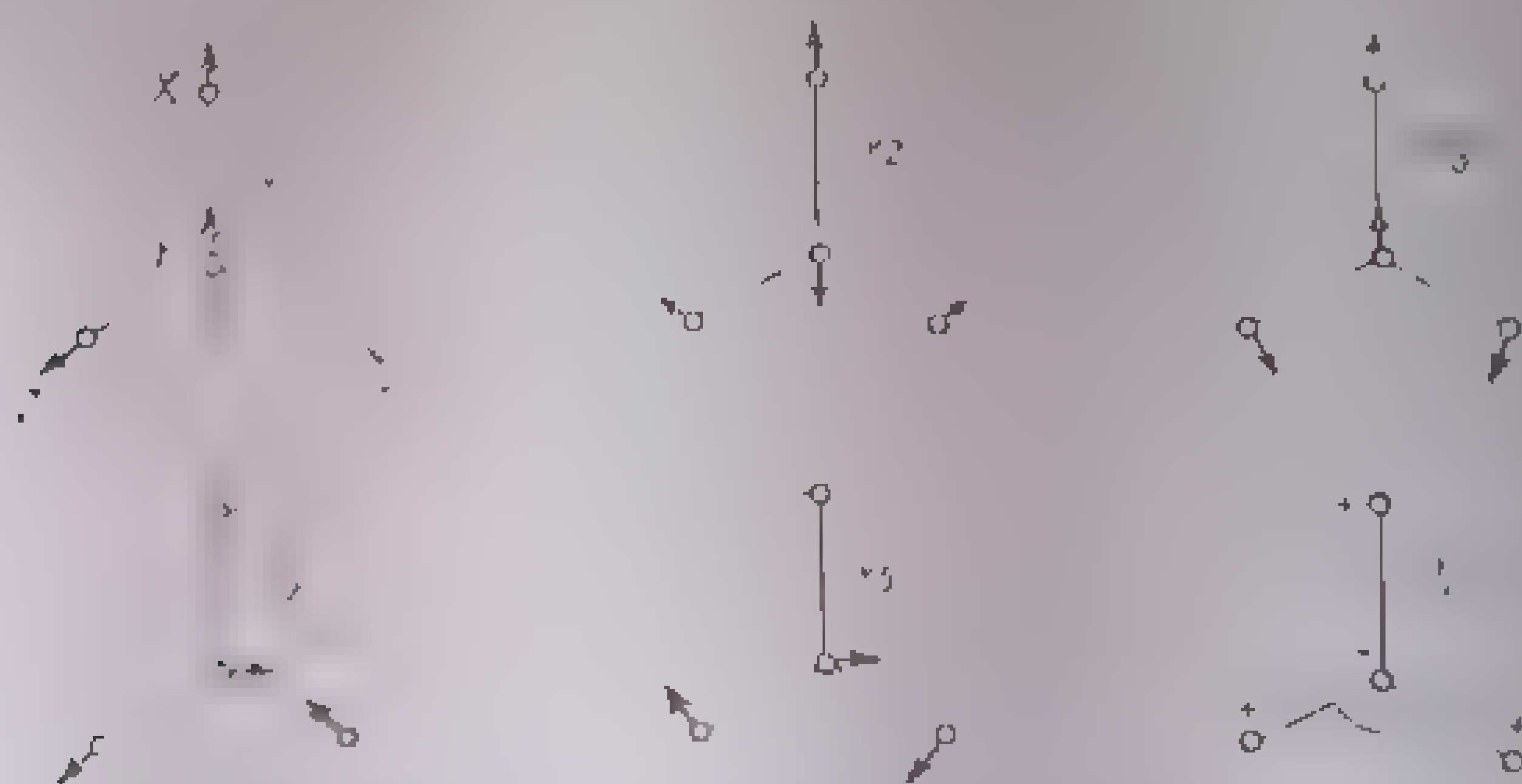


Fig. 1.33 Modurile normale de vibrație ale moleculei  $XYZ_2$ . Semnul „+” arată deplasarea deasupra planului de echilibru, cu semnul minus arată deplasarea dedesubtul planului de echilibru.

în funcție de sensul deplasărilor nucleelor normale de vibrație. Oscilația completă în jurul poziției de echilibru este reprezentată numai în cazul atomului central din vibrația 4, ca urmare a unei săgeți suplimentare punctate. Nu se arată aici cum se pot combina aceste deplasări inițiale caracteristice. Este important să se rețină că săgețile respective sînt vectori ale căror lungimi

relative dau vitezele și amplitudinile relative ale nucleelor. Ele sînt astfel orientate încît centrul de greutate al moleculei nu își modifică poziția; cu alte cuvinte nu rezultă *mișcări de translație* ale moleculei în, de, în care nu pot avea loc mișcări relative. De asemenea, în orice caz vectorilor nu trebuie să rezulte o *mișcare de rotație* a moleculei în jurul centrului de greutate, deoarece și acest mod exclude mișcările relative ale nucleelor (vibrația) din moleculă. În fig. 1.34 sînt redată modurile normale de translație  $T$  și de rotație  $R$  ale moleculei  $XY_3$ .

c. **Grade de libertate.** Numărul vibrațiilor normale corespunde numărului de grade de libertate de vibrație al sistemului (moleculei). Pentru descrierea mișcării atomilor unei molecule se pot alege, de exemplu, coordonatele carteziene,  $x_k, y_k, z_k$  ale fiecărui nucleu  $k$ , raportate la o origine fixă în spațiu. În cazul unei molecule cu  $N$  atomi sînt necesare  $3N$  coordonate; molecula are, deci,  $3N$  grade de libertate. Dintre acestea, trei sînt *grade de libertate de translație* și trei, *grade de libertate de rotație* (v. fig. 1.34).

Rezultă că o moleculă neliniară cu  $N$  atomi nu poate avea decît  $3N - 6$  grade de libertate de vibrație și tot atîtea moduri normale de vibrație. Astfel, molecula tetraatomică reprezentată în fig. 1.32 are  $3 \times 4 - 6 = 6$  moduri normale de vibrație, reprezentate în fig. 1.33. În moleculele liniare, rotația în jurul axei internucleare nu modifică nici una din coordonatele atomilor, astfel încît există numai două grade de libertate de rotație; prin urmare, moleculele liniare au  $3N - 5$  grade de libertate de vibrație și tot atîtea moduri normale de vibrație. Astfel, molecula triatomică liniară  $XY_2$  ( $CO_2$ ) din fig. 1.21 are  $3 \times 3 - 5 = 4$  moduri normale de vibrație. Dintre acestea, două ( $\nu_{2a}$  și  $\nu_{2b}$ ) care au aceeași frecvență, constituie un mod *dublu degenerat*. În cele mai multe reprezentări schematice se redă numai una din componentele vibrației dublu degenerate.

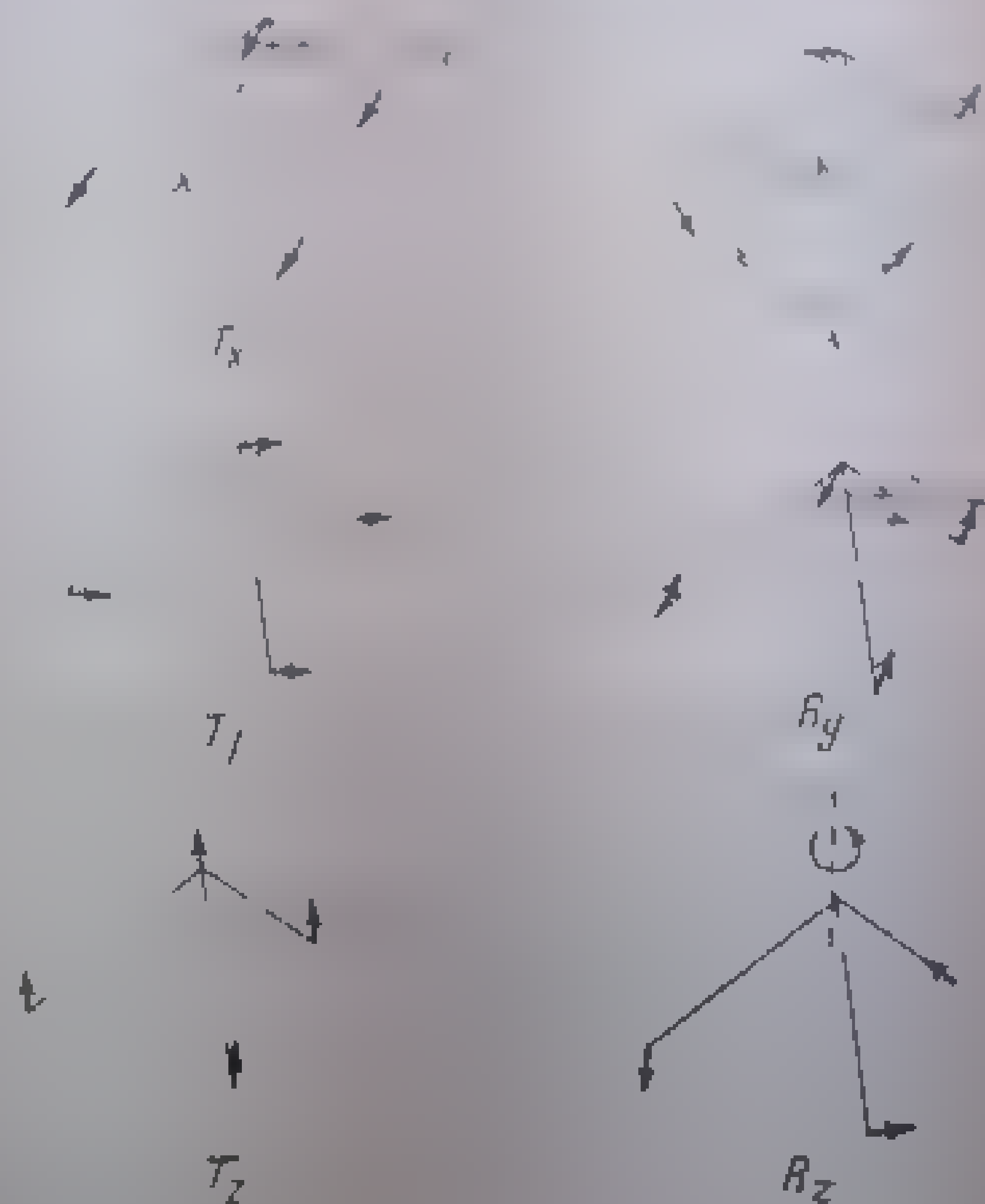


Fig. 1.34. Moduri normale de translație și rotație ale moleculei  $XY_3$ .

Se poate face o verificare experimentală a celor arătate, cu ajutorul efectului stroboscopic (privind modelul mecanic într-o cameră obscură la o lumină care poate fi aprinsă și stinsă cu frecvența dorită). În acest caz se obțin  $3N - 6$  (sau  $3N - 5$ ) frecvențe de fluorescență, în care observatorului îi se pare ca masele slabe ale modelului stau pe loc. Acest fenomen se explică prin faptul că, indiferent de amplitudinea și direcția de mișcare a încărcăturilor, acestea vor rămîni în loc și sînt mereu surprinse la același loc dacă sînt iluminate

nale cu o frecvență egală cu a modalui normal de vibrație corespunzător. Dacă, datorită simetriei modalui (molecular) ar exista modaluri degenerate, s-ar obține, în funcție de gradul de degenerare, mai puțin decât  $1/2N - 6$  frecvențe normale (de exemplu 3, în loc de 4, în  $\text{CO}_2$  și 4, în loc de 9, în  $\text{CH}_4$ ). Formularea matematică (în mecanica clasică) ar duce la aceleași rezultate.

1. **Calculul frecvențelor de vibrație.** Într-o mișcare armonică liniară, deplasarea  $s_i$  a particulei  $i$  la momentul  $t$  este:

$$s_i = s_i^0 \cos(2\pi\nu' t + \varphi), \quad (1.94)$$

unde  $s_i^0$  este amplitudinea, iar  $\varphi$ , diferența de fază. Accelerația particulei (derivata a doua a lui  $s_i$  în raport cu timpul) este:

$$a_i = \frac{d^2 s_i}{dt^2} = -4\pi^2 \nu'^2 s_i^0 \cos(2\pi\nu' t + \varphi) = -4\pi^2 \nu'^2 s_i, \quad (1.95)$$

iar forța elastică (masa  $\times$  accelerația):

$$F^i = m_i a_i = -4\pi^2 \nu'^2 m_i s_i. \quad (1.96)$$

Această relație se aplică și componentelor mișcării în orice direcție. Forța elastică este, deci, proporțională cu produsul  $m_i s_i$  în orice moment al mișcării armonice liniare.

Dacă una din cele  $N$  particule ale unui sistem (de exemplu particula 1) este deplasată din poziția de echilibru, ea tinde să revină în această poziție sub acțiunea forței elastice  $F^1$  a cărei mărime este proporțională cu deplasarea particulei; această deplasare poate fi descrisă cu ajutorul celor trei coordonate spațiale  $x_1, y_1, z_1$ . Dacă deplasarea este suficient de mică (mișcare armonică), cele trei componente ale lui  $F^1$  pot fi descrise într-un sistem de trei ecuații liniare:

$$\begin{aligned} F_x^1 &= -k_{xx}^1 x_1 - k_{xy}^1 y_1 - k_{xz}^1 z_1, \\ F_y^1 &= k_{yx}^1 x_1 - k_{yy}^1 y_1 - k_{yz}^1 z_1, \\ F_z^1 &= k_{zx}^1 x_1 - k_{zy}^1 y_1 - k_{zz}^1 z_1, \end{aligned} \quad (1.97)$$

în care  $k_{xx}^1, k_{yy}^1, \dots$  sînt constante de forță. Dacă se deplasează simultan toate cele  $N$  particule,  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$ , determinarea forței elastice a fiecărei particule va avea ca rezultat o mulțime de ecuații sau mai puțin, importante ale acestor coordonate particulare. Presupunem acum în continuare condiția amplitudinilor suficient de mici ca să putem scrie:

$$\begin{aligned} F_x^1 &= -k_{xx}^1 x_1 - k_{xy}^1 y_1 - k_{xz}^1 z_1 - k_{xx}^1 x_2 - k_{xy}^1 y_2 - k_{xz}^1 z_2 - \dots - k_{xz}^{1N} z_N, \\ F_y^1 &= k_{yx}^1 x_1 - k_{yy}^1 y_1 - k_{yz}^1 z_1 - k_{yx}^1 x_2 - k_{yy}^1 y_2 - k_{yz}^1 z_2 - \dots - k_{yz}^{1N} z_N, \\ F_z^1 &= k_{zx}^1 x_1 - k_{zy}^1 y_1 - k_{zz}^1 z_1 - k_{zx}^1 x_2 - k_{zy}^1 y_2 - k_{zz}^1 z_2 - \dots - k_{zz}^{1N} z_N, \end{aligned} \quad (1.98)$$

Pentru fiecare dintre celelalte particule ale sistemului se obțin condiții asemănătoare:

$$\begin{array}{llllllll}
 F_1^2 & k_{z1}^2 x_1 & l_{z1}^{-1} y_1 & k_{z1}^2 z_1 & k_{z1}^{21} x_1 & l_{z1}^{-1} y_1 & l_{z1}^{-1} z_1 & l_{z1}^{2N} z_N, \\
 F_1^3 & k_{z1}^{31} x_1 & k_{z1}^{31} y_1 & k_{z1}^{31} z_1 & k_{z1}^{32} x_1 & l_{z1}^{-1} y_1 & l_{z1}^{-1} z_1 & l_{z1}^{3N} z_N, \\
 F_2^3 = \cdot & k_{z2}^3 x_1 & k_{z2}^3 y_1 & k_{z2}^3 z_1 & k_{z2}^{32} x_1 & l_{z2}^{-1} y_1 & l_{z2}^{-1} z_1 & k_{z2}^{3N} z_N, \\
 F_1^4 & k_{z1}^{41} x_1 & k_{z1}^{41} y_1 & k_{z1}^{41} z_1 & k_{z1}^{42} x_1 & k_{z1}^{42} y_1 & l_{z1}^{-1} z_1 & k_{z1}^{4N} z_N, \\
 F_1^4 = & k_{z1}^{41} x_1 & k_{z1}^{41} y_1 & k_{z1}^{41} z_1 & k_{z1}^{42} x_1 & k_{z1}^{42} y_1 & l_{z1}^{-1} z_1 & k_{z1}^{4N} z_N, \\
 F_2^4 = & k_{z2}^{41} x_1 & k_{z2}^{41} y_1 & k_{z2}^{41} z_1 & k_{z2}^{42} x_1 & k_{z2}^{42} y_1 & k_{z2}^{-1} z_1 & l_{z2}^{4N} z_N, \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 F_z^N = & k_{z1}^{N1} x_1 & k_{z1}^{N1} y_1 & k_{z1}^{N1} z_1 & k_{z1}^{N2} x_1 & k_{z1}^{N2} y_1 & k_{z1}^{N2} z_1 & l_{z1}^{NN} z_N.
 \end{array}
 \quad (1.98)$$

În ecuațiile de mai sus,  $k_{xq}^{II}$  arată în ce măsură depinde componenta  $x$  a forței care acționează asupra particulei  $q$ , de componenta  $q$  a forței elastice a particulei  $l$ .

Se poate demonstra egalitatea:

$$k_{xy}^{it} - k_{yx}^{it}. \quad (1.99)$$

Aceasta face ca numărul coeficienților din relațiile (1.98) și (1.98 a) să se reducă simțitor (relația de mai sus, în care  $x$  sau  $y$  poate fi  $x$ ,  $y$  sau  $z$ , se aplică pentru orice valori ale lui  $i$  sau  $l$ ).

Se subliniază faptul că în relațiile (I.98) și (I.98a)  $x_i$ ,  $y_i$  și  $z_i$  sînt coordonatele deplasări particulei  $i$ , cu alte cuvinte coordonatele acestei particule într-un sistem a cărui origine se află în poziția de echilibru a particulei; acesta este diferit pentru diferite particule.

Condițiile care trebuie să fie îndeplinite pentru ca toate particulele din sistemul caracterizat mai sus să execute concomitent o mișcare armonică liniară cu o frecvență comună (un mod normal de vibrație) se pot stabili înlocuind componentele forțelor elastice din relațiile (1.98) și (1.98a) cu valorile corespunzătoare conform relației (1.96); se obține astfel sistemul de ecuații:

$$\begin{aligned}
4\pi^2\nu'^2 m_1 x_1 &= k_{xx}^{11} x_1 + k_{xy}^{11} y_1 + k_{xz}^{11} z_1 + k_{xr}^{12} x_2 + \cdots + k_{zr}^{1N} z_N \\
4\pi^2\nu'^2 m_1 y_1 &= k_{yx}^{11} x_1 + k_{yy}^{11} y_1 + k_{yz}^{11} z_1 + k_{yr}^{12} x_2 + \cdots + k_{zr}^{1N} z_N \\
4\pi^2\nu'^2 m_1 z_1 &= k_{zx}^{11} x_1 + k_{zy}^{11} y_1 + k_{zz}^{11} z_1 + k_{zr}^{12} x_2 + \cdots + k_{zz}^{1N} z_N \\
4\pi^2\nu'^2 m_2 x_2 &= k_{xx}^{21} x_1 + k_{xy}^{21} y_1 + k_{xz}^{21} z_1 + k_{xx}^{22} x_2 + \cdots + k_{xz}^{2N} z_N \\
&\vdots \\
4\pi^2\nu'^2 m_N z_N &= k_{zx}^{N1} x_1 + k_{zy}^{N1} y_1 + k_{zz}^{N1} z_1 + k_{zx}^{N2} x_2 + \cdots + k_{zz}^{NN} z_N.
\end{aligned} \tag{I.100}$$

Un astfel de sistem de ecuații liniare, omogene, cu  $3N$  necunoscute  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, z_N)$  are soluții finite numai dacă determinantul for-



mai din coeficienții săi este egal cu zero. Astfel, frecvențele normale sînt definite de condiția:

$$\begin{vmatrix} k^{11} & 1\pi^2\nu'^2m_1 & k_{12}^{11} & k_{13}^{11} & k_{14}^{11} & \dots & k_{1N}^{11} \\ k_{21}^{11} & k_{22}^{11} & 1\pi^2\nu'^2m_1 & k_{23}^{11} & k_{24}^{11} & \dots & k_{2N}^{11} \\ k_{31}^{11} & k_{32}^{11} & k_{33}^{11} & 1\pi^2\nu'^2m_1 & k_{34}^{11} & \dots & k_{3N}^{11} \\ k_{41}^{11} & k_{42}^{11} & k_{43}^{11} & k_{44}^{11} & 1\pi^2\nu'^2m_1 & \dots & k_{4N}^{11} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{N1}^{11} & k_{N2}^{11} & k_{N3}^{11} & k_{N4}^{11} & \dots & k_{NN}^{11} & 1\pi^2\nu'^2m_N \end{vmatrix} = 0. \quad (1.101)$$

Ecuatia de mai sus este cunoscută sub denumirea de *ecuație seculară*. Ea este de ordinul  $3N$  și are  $3N$  rădăcini pentru  $\nu'^2$ . Dintre acestea au, bineînțeles, un sens fizic numai rădăcinile pozitive ale lui  $\nu'^2$ . În cazul moleculelor liniare, ecuația (1.101) are cinci soluții egale cu zero (corespunzătoare celor trei moduri de translație și două de rotație), iar în cazul moleculelor neliniare, șase asemenea soluții.

Se poate întâmpla ca două sau mai multe soluții să fie egale între ele sau, cu alte cuvinte, două sau mai multe vibrații să aibe aceeași frecvență; acestea sînt vibrațiile *degenerate*. Gradul de degenerare este egal cu numărul vibrațiilor care au frecvențe egale. Practic, se întîlnește numai degenerări de gradul doi (vibrații *dublu-degenerate*) sau trei (vibrații *triplu-degenerate*). Este evident că o moleculă are cu atît mai multe vibrații degenerate cu cît este mai simetrică.

O dată cunoscute frecvențele normale, prin rezolvarea ecuației (1.101) pentru anumite valori date ale coeficienților  $k_{xy}^{ij}$ , se poate determina forma fiecărui mod de vibrație normală (mărimea și direcția vectorilor deplasării), substituind  $\nu'^2$  în (1.101) și rezolvînd sistemul în raport cu  $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, z_N$ .

Deoarece ecuațiile de mai sus sînt omogene, se pot determina numai rapoartele dintre  $x_1, y_1, z_1, \dots, z_N$ . Fiind independent de timp pentru o frecvență dată, raportul  $x_1:y_1:z_1:x_2:\dots:z_N$  dă de asemenea raportul dintre componentele amplitudinilor celor  $N$  particule; el dă totodată și raportul vitezelor în orice moment dat. Factorii de proporționalitate ai rapoartelor de mai sus (exprimate în coordonate carteziene) sînt cunoscuți sub denumirea de *coordonate normale*. Pentru scopul propus, în această lucrare nu este necesară descrierea detaliată a coordonatelor normale. Se menționează numai că ele pot fi obținute printr-o transformare liniară reversibilă a celor  $3N$  coordonate carteziene ale deplasărilor fiecărei particule.

Valorile constantelor de forță  $k_{xy}^{ij}$  pot fi determinate pe baze pur teoretice numai în paucii cazuri ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); pentru celelalte molecule poliatomice valorile acestor constante se apreciază cu ajutorul frecvențelor observate experimental în funcție de relațiile stabilite de ecuația seculară între frecvențe și constantele de forță. Există de asemenea o serie de formule empirice care dau rezultate satisfăcătoare.

Este evident că rezolvarea ecuației seculare (I.101) devine din ce în ce mai complicată pe măsură ce crește numărul de atomi din moleculă. Metodele obișnuite devin inaplicabile chiar pentru  $N = 4$ , când ecuația seculară este de gradul 12. În general, numărul frecvențelor observate este mult mai mic decât numărul constantelor de forță. Pentru determinarea acestora unul dintre principalele scopuri ale spectroscopiei în infraroșu și Raman este de a determina ecuații suplimentare (ca cele obținute la efectul izotopic) care să completeze numărul necesar de frecvențe în ecuația seculară. Nu se vor descrie aici metodele aplicate pentru rezolvarea ecuației seculare. Acestea pot fi găsite în manuale de specialitate citate la sfârșitul primei părți.

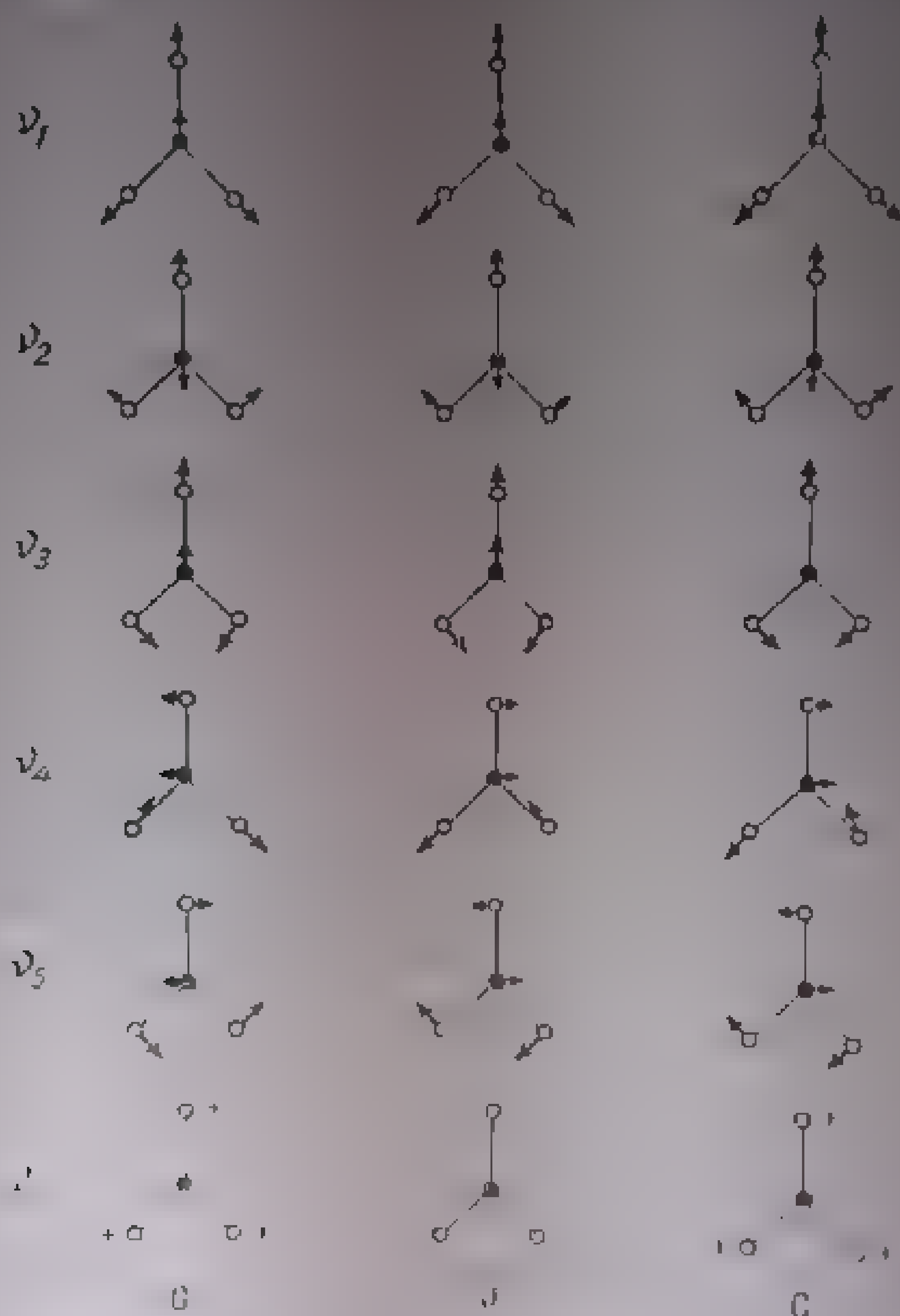
Un rol important în determinarea modurilor normale de vibrație îl are simetria vibrațiilor, strâns legată de simetria moleculei descrisă la p. 56. Proprietățile de simetrie aduc un avantaj considerabil în simplificarea ecuației seculare, dar și posibilitatea determinării numărului de moduri normale de vibrație, prin aplicarea unei metode relativ simple care nu implică o cunoaștere amănunțită a teoriei matematicii celor grupurilor pe care se bazează.

În cele ce urmează se face o descriere calitativă a simetriei vibrațiilor moleculare și a modului de calcul al numărului de vibrații active în infraroșu pe baza simetriei moleculare.

**g. Simetria vibrațiilor normale.** Așa cum s-a arătat la p. 56, în urma aplicării operațiilor de simetrie, molecula (având nucleele fixate în poziția de echilibru) nu își schimbă configurația. Dacă se consideră însă molecula în stare de vibrație, deplasările transformate în urma aplicării unei operații de simetrie nu sînt în mod necesar aceleași cu cele dinaintea efectuării acelei operații.

Există trei posibilități de comportare a modurilor normale de vibrație față de o operație de simetrie dată: acestea pot rămîne neschimbate, pot să își schimbe numai semnul sau pot să se modifice și mai mult. Vibrațiile care nu își schimbă caracterul în urma aplicării operației de simetrie se numesc *simetrice*, iar cele care își schimbă numai semnul se numesc *antisimetrice* față de operația de simetrie dată. Pentru o vibrație *nedeformată* nu există decît aceste două posibilități deoarece ea este caracterizată de un singur raport al coordonatelor de deplasare ale diferiților atomi, iar operația de simetrie poate cel mult să schimbe semnul coordonatelor normale respective. Astfel, în cazul moleculei  $XYZ_2$  (fig. I.35), modurile  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  și  $\nu_3$  sînt simetrice față de operația  $C_{2z}$  (rotația de  $180^\circ$  a moleculei în jurul axei care trece prin X și Y), în timp ce  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  și  $\nu_6$  sînt antisimetrice (fig. I.35, b).  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  și  $\nu_6$  sînt simetrice față de  $\sigma_{xz}$  (reflexia moleculei în planul care trece prin XY, perpendicular pe planul moleculei; fig. I.35, c), în timp ce în modurile (antisimetrice)  $\nu_4$  și  $\nu_5$  direcțiile tuturor vectorilor de deplasare sînt inversate, cu alte cuvinte coordonatele normale corespunzătoare,  $\xi_4$  și  $\xi_5$  și-au schimbat semnul (au devenit negative) datorită unui decalaj de fază de  $180^\circ$ . Urmărind în fig. I.35, a efectul operației de simetrie  $\sigma_{yz}$  (ogindirea moleculei în propriul său plan), se poate stabili caracterul simetric al modurilor  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  și caracterul antisimetric al vibrației  $\nu_6$  față de această operație.

Din cele arătate mai sus rezultă următoarea regulă: un nucleu a căruia poziție de echilibru se află într-un plan de simetrie nu poate vibra decât în acest plan, dacă modul de vibrație este *simetric* în raport cu planul respectiv, sau *perpendicular* pe acest plan, dacă vibrația este *antisimetrică*. Dacă vibrația este raportată la o axă, nucleul oscilează numai *de-a lungul* acesteia în cazul



Simetria modurilor normale de vibrație  
la moleculei  $XYZ_p$ .

— operațiilor de simetrie, după  
— după operația  $\sigma_{xy}$ .

Atunci când vibrația este perpendiculară pe axa de simetrie, vibrația este *antisimetrică*. Dacă vibrația este paralelă cu axa de simetrie, vibrația este *simetrică*. Dacă vibrația este degenerată nu poate fi nici simetrică, nici antisimetrică, după  $p$  rotații de  $360/p$  grade ea revine la forma inițială sau se transformă în ea însăși; când  $p$  este un număr par, vibrația poate fi simetrică sau antisimetrică deoarece, în acest caz, după  $p$  rotații de  $360/p$  grade ea revine la forma inițială.

Comportarea vibrațiilor degenerate față de diferite operații de simetrie este mult mai complicată. Descrierea acestora poate fi găsită în tratatele citate.



- $\Sigma$  pentru vibrații nedegenerate antisimetrice față de acest plan;  
 $\Pi$  pentru vibrații dublu degenerate;  
 $\Delta$  pentru vibrații triplu-degenerate.

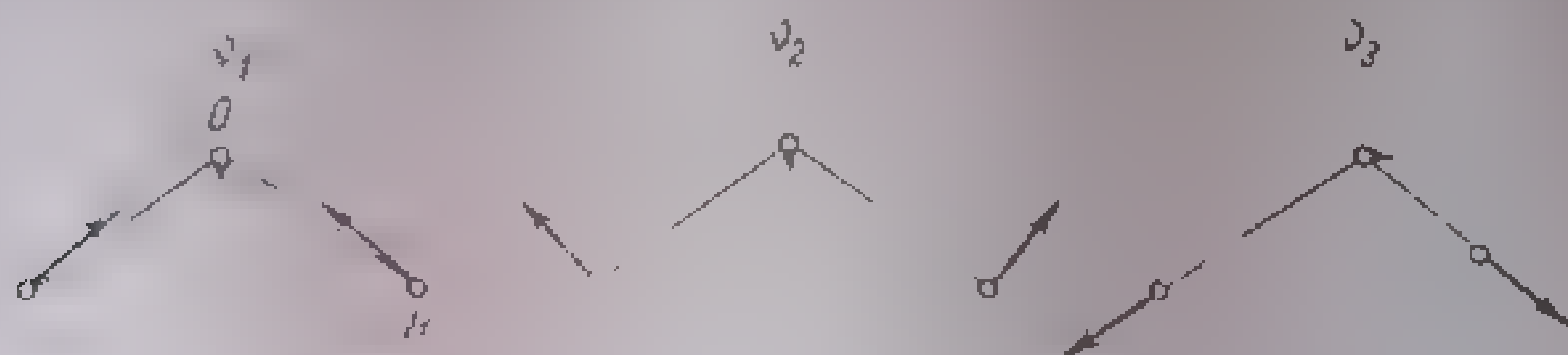
Utilizînd-se notațiile de mai sus, s-au întocmit tabele care cuprind speciile și caracterele vibrațiilor normale posibile în fiecare grupă punctuală. De exemplu, pentru caracterizarea vibrațiilor moleculei  $XYZ_2$  (grupa  $C_{2v}$ ) s-a întocmit tabela 1.6. Comparînd tabelele 1.5 și 1.6 se observă că locul simbolurilor  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_6$  a fost luat de notațiile internaționale menționate mai sus, ordinea fiind hotărîtă de caracterul vibrațiilor (nedegenerate-simetrice, antisimetrice-degenerate).

Tabela 1.6

Speciile vibrațiilor din grupa punctuală  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	+1	1	$T_z$
$A_2$	1	+1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	1	1	-1	$T_x, R_y$
$B_2$	+1	1	-1	1	$T_y, R_x$

În ultima coloană din tabela 1.6 au fost introduse simbolurile mișcărilor de translație  $T$  și rotație  $R$ : indicele  $x, y$  sau  $z$  arată că mișcarea are loc de-a lungul, respectiv în jurul axei corespunzătoare. Fiecare simbol este situat în dreptul reprezentării care descrie comportarea mișcării față de elementele de simetrie. Luînd ca exemplu molecula  $XY_2(H_2O)$  din fig. 1.26, a, ale cărei moduri de vibrație sînt redată în fig. 1.6, se pot verifica cele arătate urmărind efectul celor patru operații de simetrie asupra tuturor modurilor de mișcare

Fig. 1.6. Modurile de vibrație ale moleculei  $XY_2(H_2O)$ 

posibile ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ ). Operațiile de simetrie  $E, C_2$  și de rotație sînt simetrice; acestea sînt caracterizate prin operații de simetrie  $\pm 1$ , caracterul  $+1$  indicînd că este simetric. Să luăm de exemplu mișcarea de translație  $T_z$  a moleculei în direcția axei  $z$ , reprezentată printr-un vector care este orientat în această direcție și are originea în centrul de greutate al moleculei. În urma aplicării operațiilor de simetrie ( $E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$ ) acest vector nu suferă nici un fel de mișcare. Mișcarea  $T_z$  este simetrică față de toate operațiile de simetrie. În dreptul fiecărei reprezentări (specii) trebuie să existe caracterul  $+1$ . Singura reprezentare avînd toate caracterele egale cu  $+1$  este  $A_1$ . Mișcarea  $T_z$  arată deci trecută în timpul acestei reprezentări. Aplicînd operațiile de simetrie mișcării  $T_y$  se observă că aceasta este simetrică față de  $\sigma_{yz}$  și



antisimetrică față de  $C_{2v}$  și  $\sigma_{xz}$ .  $I_{xy} = 1$  trebuie să aibă drept caracterizant  $-1, -1, +1, +1$ , notată cu  $B_2$ . În mod similar se poate justifica repartizarea celorlalte mișcări de translație și rotație ale moleculei de apă în tabela speciilor și caracterelor grupei punctuale  $C_{2v}$ .

Referindu-se acum la modurile normale de vibrație, se poate stabili cărei specii aparține fiecare dintre aceste vibrații. Modurile  $\nu_1$  și  $\nu_2$  rămân neschimbate în urma oricăreia dintre cele patru operații de simetrie; cu alte cuvinte, ele sînt simetrice (caracterul este  $+1$ ) față de toate operațiile posibile. Reprezentarea modurilor  $\nu_1$  și  $\nu_2$  este în figura 1.6 și tabelul 1.6. În tabelul 1.6,  $\nu_1$  și  $\nu_2$  sînt notate cu  $A_1$ , specia vibrațiilor (modurilor)  $\nu_1$  și  $\nu_2$  se notează cu  $A_1$ . Presupunem acum că vibrația  $\nu_3$  este simetrică față de  $\sigma_{xz}$  (de aceea toți vectorii se află în planul  $\sigma_{xz}$ ; v. regula menționată la p. 74) și antisimetrică față de  $C_{2v}$  și  $\sigma_{yz}$ . Caracterele corespunzătoare sînt  $+1, -1, -1, +1$ , vibrația  $\nu_3$  aparține deci speciei  $B_1$ .

În mod analog se pot deduce și speciile vibrațiilor degenerate ale moleculei  $XY_3$  ( $ND_3$ ) care aparține grupului punctual  $C_{3v}$  (v. fig. 1.3) și tabela 1.7). Evident, modurile  $\nu_1$  și  $\nu_2$  sînt total simetrice (simetrice față de toate operațiile posibile în grupă) și aparțin speciei  $A_1$ . Celelalte moduri sînt dublu degenerate. Comportarea vibrațiilor degenerate, descrisă de caracterele matricelor corespunzătoare, bi- sau tri-dimensionale, este complicată și nu poate fi descrisă

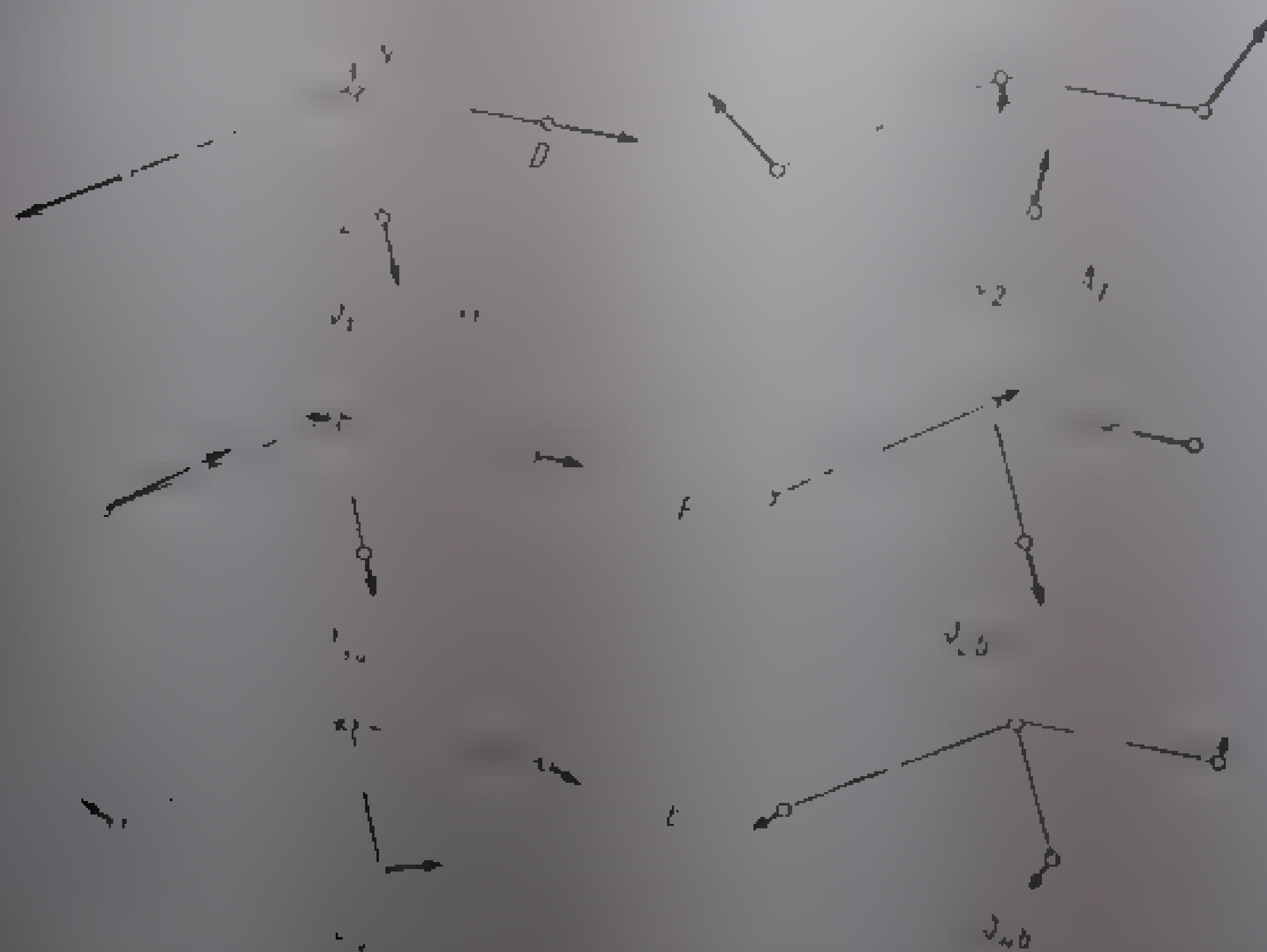


Fig. 1.37. Modurile normale de vibrație ale moleculei  $H_2O$  ( $H_2O$ ) [16].

aici (v. tratatele citate la p. 104). Se remarcă numai faptul că în orice tabelă caracterele din coloana operației  $I$  dau direct atât gradul de degenerare al vibrațiilor care aparțin speciei respective, cât și dimensiunea matricelor corespunzătoare. Se observă de asemenea că, în cadrul fiecărei reprezentări ireductibile, operațiile  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$  au aceleași caractere. Astfel de operații

constituie o *clasă de operații de simetrie*. Este suficient să se introducă în tabele numai clasele de operații. În felul acesta tabela 1.7 se poate scrie sub forma simplificată din tabela 1.8. În colțul din stînga sus este notat simbolul grupei punctuale. Se observă că *numărul reprezentărilor ireductibile este egal cu numărul claselor de operații de simetrie*. Numărul operațiilor (elementelor) de simetrie se obține însumînd pătratele dimensiunilor reprezentărilor ireductibile. De exemplu, în tabela 1.8,  $A_1$  și  $A_2$  au dimensiunea 1, iar  $E$  are dimensiunea 2; numărul operațiilor de simetrie ale grupei punctuale  $C_{3v}$  este:  $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$  (compară cu tabela 1.7).

Tabela 1.8

$C_{3v}$	$I$	$C_3$	$(C_2)_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
$A_1$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	1	-1	1
$E$	2	1	1	0	0	0

1. **Calculul numărului de vibrații normale de o specie dată.** Din cele arătate rezultă că simpla cunoaștere a simetriei unei molecule permite încadrarea ei într-o anumită grupă punctuală și, o dată cu aceasta, determinarea caracterului (speciei) modurilor sale de vibrație.

Dacă o moleculă are o singură vibrație de o specie dată, forma ei poate fi determinată fără a mai fi nevoie să se apeleze la rezolvarea ecuației seculare (v. p. 70).

Chiar dacă există două vibrații avînd aceeași specie nu este dificil să se obțină o imagine satisfăcătoare a modului în care se desfășoară acestea. Mai mult decît atât, se poate afla numărul de vibrații normale de o anumită specie, deci numărul de libertăți minime, de grade de libertate ale unui sistem, care pot fi asociate cu vibrațiile normale de o specie dată de simetrie (v. p. 74).

Din acest punct de vedere nucleele unei molecule pot fi grupate în diferite *echivalențe*, care pot fi definite în felul următor: un set este un **set echivalent** dacă toți membrii unui set sunt echivalenți între ei în raport cu operațiile de simetrie posibile în moleculă. Membrii setului

ca



se numesc **nuclee echivalente**. De exemplu, în molecula  $\text{H}_2\text{C}-\text{CCl}_3$  nucleele celor trei atomi de clor formează un set deoarece, în urma operației  $C_3$ , fiecare nucleu poate ocupa locul ocupat de celălalt. Nucleele de hidrogen constituite de asemenea un set. Nucleele celor doi atomi de carbon nu formează un set deoarece nu există o operație de simetrie care să facă posibilă permutarea lor.

Fiecare dintre ele poate fi considerat ca un set monoatomic. În schimb, în molecula de etan cele două nuclee de carbon constituie un set, iar cele șase nuclee ale atomilor de hidrogen constituie cel de-al doilea set.

Din cele arătate rezultă că se poate determina poziția (și numărul) tuturor nucleelor unui set dacă se cunoaște poziția unuia singur; acesta se numește *nucleu (membru) reprezentativ al setului*. Devenind la exemplele arătate se poate observa că numărul tabelat la un set este egal cu numărul de nucleu reprezentativ nu se află pe nici un element de simetrie, sau, în cazul setului de nucleu de hidrogen din clatrat, în cazul setului de nucleu de hidrogen, respectiv clat din 1,1,1-triclor-etan, în cazul setului de nucleu reprezentativ se află pe toate elementele de simetrie (unu, în cazul seturilor de nucleu de carbon din 1, 1, 1-triclor-etan).

Este de asemenea posibil să se determine numărul de grade de libertate într-un mod normal de vibrație din specia dată, dacă se cunoaște poziția nucleului reprezentativ. În cazul modurilor ne-generale, unele elemente de simetrie pot contribui cu cel mult trei grade de libertate la elementele de simetrie de vibrație. Această contribuție este posibilă numai dacă nucleul (respectiv nucleul reprezentativ) sunt situate în afara oricărui element de simetrie. Dacă nucleul reprezentativ se află pe un anumit element de simetrie, setul respectiv poate contribui cu 2,1 sau 0 grade de libertate în funcție de elementele de simetrie și specia de vibrație.

În baza acestor reguli simple se poate calcula numărul de grade de libertate (deci numărul de moduri normale) din moleculă. Scăzând numărul de grade de libertate de rotație și de translație corespunzătoare, se obține numărul de moduri normale de vibrație aparținând speciei date. Să luăm exemplul unei molecule care face parte din grupa punctuală  $C_{2v}$ . Din tabela I.6 rezultă că cele  $3N - 6$  moduri normale de vibrație ale acestei molecule pot fi repartizate între speciele  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ , și  $B_2$  (v. tabela I.9). Dacă în moleculă există un nucleu reprezentativ aflat în afara oricărui element de simetrie, setul este format din patru nucleu echivalente dispuse simetric față de elementele de simetrie (v. fig. I.38, pozițiile 1, 2, 3, 4). Dacă există  $m$  seturi diferite în această situație, ele vor contribui cu câte  $3m$  grade de libertate la fiecare specie de vibrație (tabela I.9, coloana 2). Dacă nucleul reprezentativ este situat pe planul de simetrie  $\sigma_v(xz)$ , setul este compus din două nucleu ( $1_{xz}$  și  $2_{xz}$ , fig. I.38). Dacă mișcarea nucleelor din acest set este sime-

Tabela I.9

Determinarea numărului de vibrații normale aparținând speciilor posibile în grupa  $C_{2v}$

Specia	Grade de libertate datorite seturilor de nucleu atlate pe:				Numărul de moduri normale		Vibrația
	nici un element de simetrie	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	$C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$	$r$	$R$	
$A_1$	$3m^1$	$2m_{xz}$	$2m_{yz}$	$1m_0$	1	0	$3m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 1$
$A_2$	$3m$	$1m_{xz}$	$1m_{yz}$	0	0	1	$3m + m_{xz} + m_{yz} - 1$
$B_1$	$3m$	$2m_{xz}$	$1m_{yz}$	$1m_0$	1	1	$3m + 2m_{xz} + m_{yz} + m_0 - 2$
$B_2$	$3m$	$1m_{xz}$	$2m_{yz}$	$1m_0$	1	1	$3m + m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 2$

<sup>1</sup>  $m$  = numărul de nucleu reprezentative (seturi).

trică față de ambele plane de simetrie (total simetrică  $A_1$ ) ea nu se poate desfășura decât în planul  $\sigma_v(xz)$  contribuind cu două grade de libertate la specia  $A_1$ . Dacă mișcarea acestor nuclee este antisimetrică în raport cu ambele plane (specia  $A_2$ , caracter  $-1$ , v. tabela 1.6) ea se desfășoară în mod necesar pe o singură direcție, perpendiculară pe planul  $\sigma_v(xz)$ ; în acest caz, contribuția setului la specia  $A_2$  este un singur grad de libertate. În mod analog

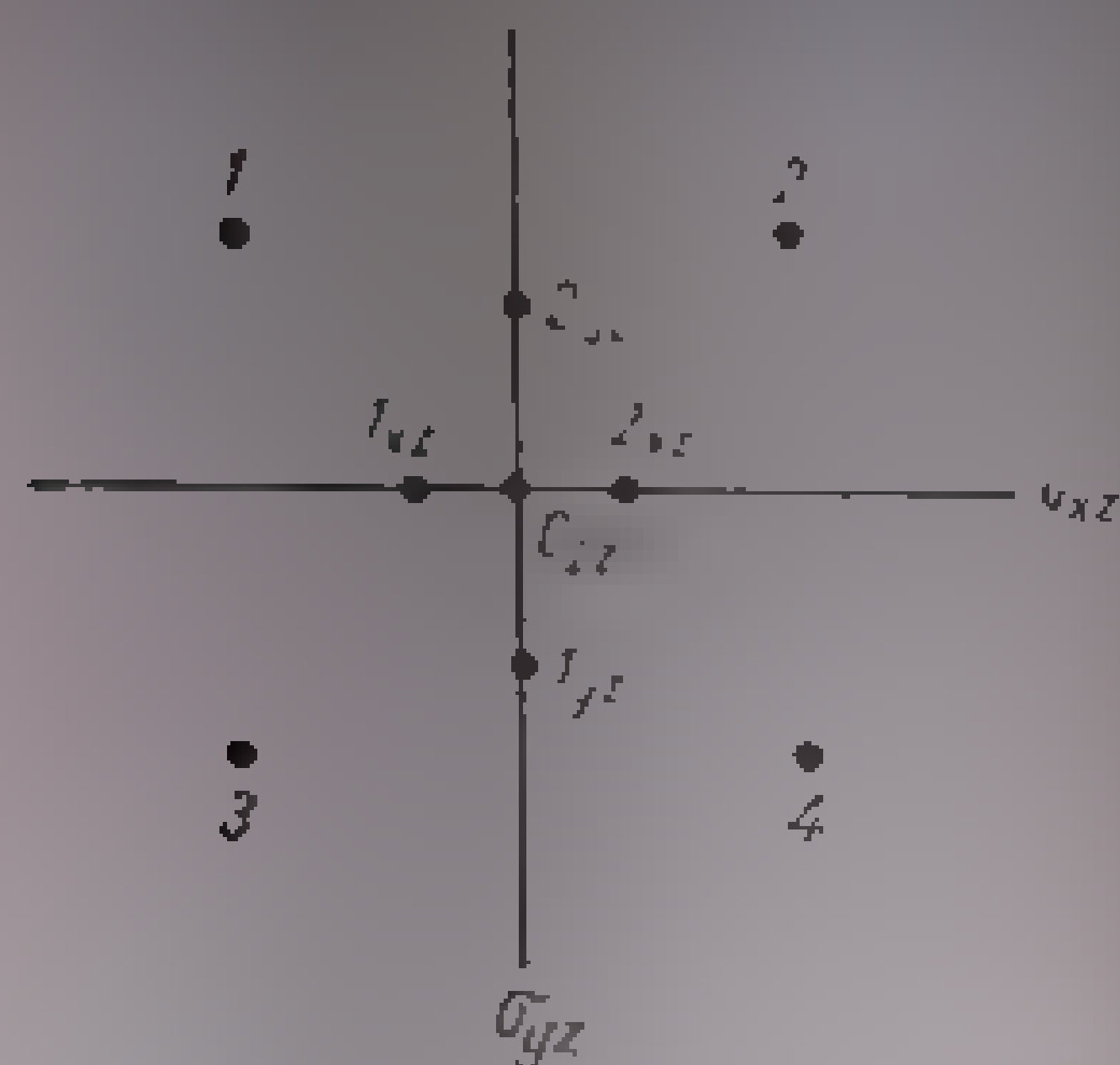


Fig. 1. 38. Seturi de nuclee posibile în grupa punctuală  $C_{2v}$ .

trebuie să se desfășoare numai în direcția axei  $C_{2z}$  și nu contribuie cu nici un grad de libertate la specia  $A_2$  (deoarece nu se poate mișca antisimetric față de ambele plane, în același timp). Pentru a contribui la specia  $B_1$  (v. tabela 1.6), mișcarea nucleului trebuie să fie simetrică ( $+1$ ) față de  $\sigma_v(xz)$  și antisimetrică ( $-1$ ) perpendiculară față de  $\sigma_v(yz)$ ; aceasta permite un singur grad de libertate la nucleul. În specia  $B_2$ , mișcarea trebuie să fie antisimetrică (perpendiculară) față de  $C_{2z}$  și  $\sigma_v(xz)$  și simetrică față de  $\sigma_v(yz)$ ; rezultă și aici un singur grad de libertate. În tabela 1.9, coloana 3, sunt arătate contribuțiile la seturi diferite pe axa  $C_{2z}$  la numărul total de grade de libertate în fiecare specie posibilă.

Dacă se ține seamă de cele arătate mai sus în legătură cu numărul de nuclee care pot exista în fiecare din cele patru tipuri de seturi posibile într-o moleculă cu simetrie  $C_{2v}$  se poate calcula numărul total  $N$  de atomi ai moleculei în funcție de numărul total de nuclee reprezentative, cu formula:

$$N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0. \quad (1.102)$$

Aplicând această formulă în cazul ipotetic din fig. 1.38 ( $m = m_{xz} = m_{yz} = m_0 = 1$ ) se obține:

$$N = 4 + 2 + 2 + 1 = 9.$$

Dacă se însumează toate gradele de libertate cu care contribuie fiecare set la fiecare specie (tabela 1.9, coloanele 2, 3, 4, 5) se obțin 27 ( $3N$ ).

Pentru a determina modurile normale de vibrație ale moleculei se scade din fiecare specie numărul modurilor de translație (coloana 6) și rotație (coloana 7) corespunzătoare.

În coloana 8 se sintetizează apelațiile care trebuie efectuate pentru a determina numărul modurilor normale de vibrație din fiecare specie. Astfel, în cazul moleculei nelineare  $XY_2$  din fig. 1.26, (de exemplu  $H_2O$ )

$$m=0, \quad m_{xz}=1, \quad m_{yz}=0, \quad m_0=1$$

Repartizarea modurilor de vibrație este, deci

$$2A_1, \quad 0A_2, \quad 1B_1, \quad 0B_2$$

Se poate verifica determinarea corectă a setului de vibrații normale din molecule cu ajutorul formulei (1.10<sup>2</sup>)  $N=0+0+1+0=1$  modalitate  $XYZ_2$  din fig. 1.35, a ( $H_2CO$ ),  $m=0, m_x=1, m_y=2, m_z=1$  normale de vibrație ( $3-1=6-6$ ) sunt distribuite astfel:  $2A_1, 1B_1, N=0+2+0+2=4$ .

Polosindu-se aceluși procedeu pentru grupul punctual  $C_{3v}$  au fost obținut formulele de calcul pentru toate grupurile punctuale care au ca elemente numai vibrații nedegenerate.

Pentru descrierea procedurii în cazul moleculei liniare și a vibrațiilor dublu-degenerate se va lua ca exemplu o moleculă cu simetrie  $C_{3v}$ . În această grupă punctuală pot exista trei reprezentări nedegenerate  $A_1, A_2, E$  (vezi tabela 1.10). Dacă în moleculă există un nucleu cu o vibrație situat pe un plan  $\sigma_v$ , setul contribuie la specia  $E$  cu șase grade de libertate, deci trei moduri dublu-degenerate; un număr  $m_p$  de astfel de seturi contribuie cu  $3m_p$  vibrații de specie  $E$  (v. tabela 1.10, coloana 3).

Tabela 1.10

Determinarea numărului de vibrații normale aparținând speciilor posibile în grupa  $C_{3v}$

Specia	Grade de libertate datorite seturilor de nuclee aflate pe:			Numărul de moduri normale		
	n. unu element de simetrie	$\sigma_v$	$C_{3v}$	$A_1$	$A_2$	Vibrații
$A_1$	$3m$	$2m_p$	$1m_0$	1		$3m+2m_p+m_0-1$
$A_2$	$3m$	$1m_p$	0		1	$3m+m_p-1$
$E$	$6m$	$3m_p$	$1m_0$	1	1	$6m+3m_p+m_0-2$

Dacă nucleul este situat în afara oricărui element de simetrie, contribuția setului este de douăsprezece grade de libertate deoarece în timpul operației de simetrie  $C_3$  produce trei nuclee cu câte două grade de libertate, fiecare operație  $\sigma_v$  dublează numărul acestora. Astfel, orice set în această situație contribuie cu șase moduri dublu-degenerate la specia  $E$ ; un număr  $m$  de astfel de seturi aduc deci o contribuție de  $6m$  moduri (tabela 1.10, coloana 2).

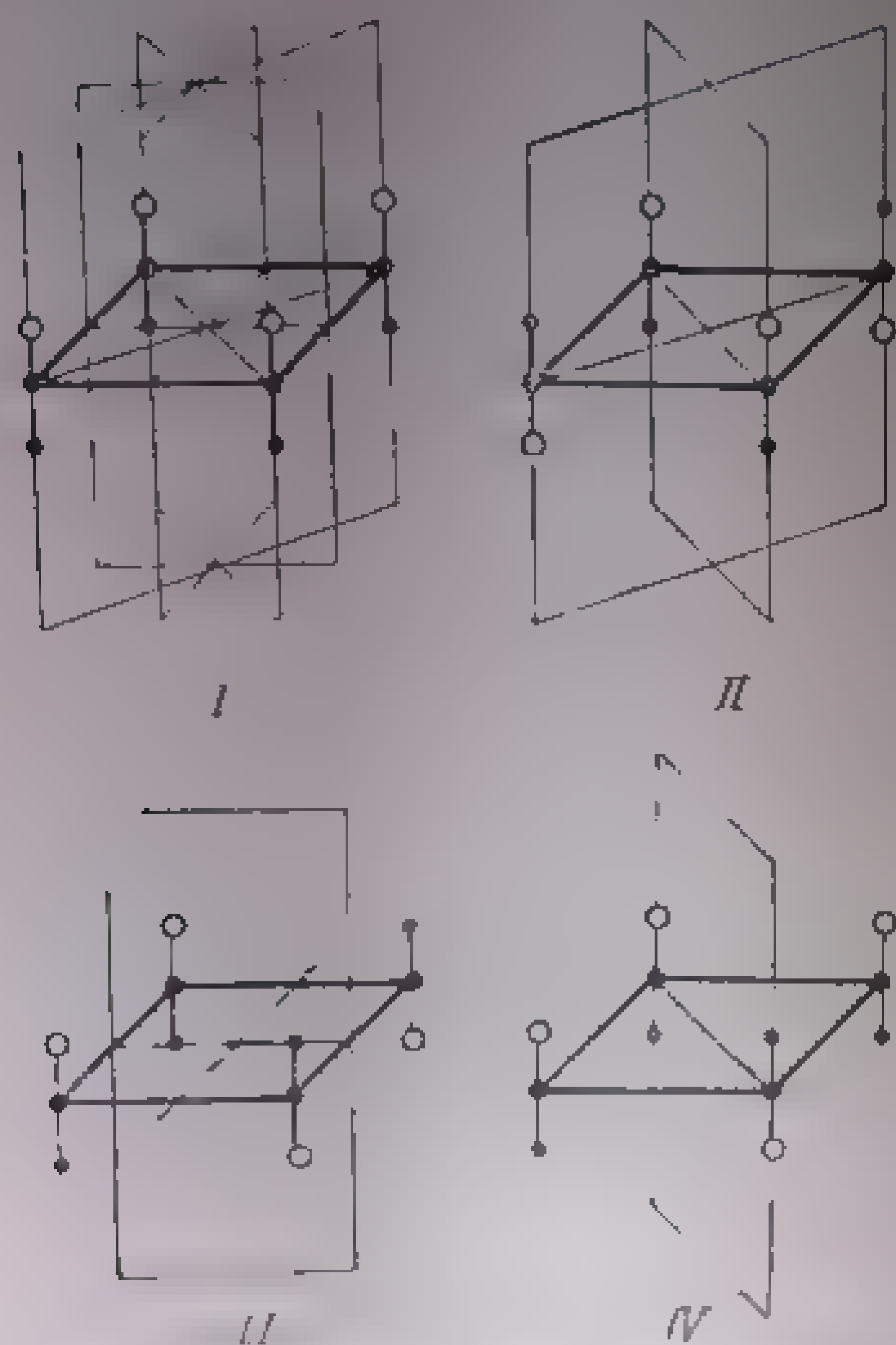
Din tabela 1.8 (p. 78) se vede că un nucleu situat pe axa  $C_3$  poate contribui la specia  $E$  numai dacă oscilațiile sale au loc perpendicular ( $\perp$ ) pe această axă. În acest caz, contribuția este de două grade de libertate, ceea ce echivalează cu un singur mod dublu-degenerat (tabela 1.10, coloana 4). În cazul amoniacului sau al amoniacului deuterat ( $m=0, m_p=1, m_0=1$ ) se obține, aplicînd procedeul descris, două moduri  $A_1$  și două moduri  $E$  (v. fig. 1.37);  $N=6m+3m_p+m_0=0+3+1=4$ . În cazul speciei  $E$ , numărul gradelor de libertate este, bineînțeles, egal cu dublul numărului de moduri normale.



În tabela I.11 sînt redată formulele pentru calcularea numărului de vibrații normale aparținînd fiecărei specii din principalele grupe punctuale. În coloanele acestor tabele sînt trecute, succesiv: grupa punctuală, formula de calcul al numărului total de atomi  $N$  din moleculă (utilă în verificarea alegerii corecte a nucleelor reprezentative); speciile vibrațiilor posibile în fiecare grupă, activitatea în infraroșu (IR) și Raman (R) (v. Anexa III) și formulele care însușează vibrațiile normale din fiecare specie. S-au utilizat următoarele notații:

$m$  — numărul nucleelor reprezentative (seturilor) aflate în afara oricărui element de simetrie;  $m_0$  — numărul nucleelor reprezentative aflate pe toate elementele de simetrie;  $m_p$  — numărul nucleelor reprezentative aflate numai pe o axă  $C_p$  (un indice suplimentar se referă la orientarea axei);  $m'_2$  — numărul nucleelor reprezentative aflate pe o axă  $C'_2$ , diagonală față de o altă axă  $C_2$ , perpendiculară pe  $C_4, C_6, \dots$ ;  $m_v, m_d, m_h$  — numărul nucleelor reprezentative situate numai pe planele de simetrie  $\sigma_v, \sigma_d, \sigma_h$ ; dacă planul respectiv este determinat de axele de coordonate, indicii  $v, d$  și  $h$  sînt înlocuiți în mod corespunzător cu indicii  $xy, xz, yz$ . În cazul modurilor de translație ( $T$ ) și rotație ( $R$ ) se arată prin indici axele de-a lungul, sau în jurul, cărora se desfășoară aceste mișcări. În coloana intitulată „activitate”: IR — infraroșu, a — activ, ia — inactiv, R — Raman, p — polarizat, p\* — parțial polarizat, ip — impolarizat, i — interzis. Coeficiența din coloana  $N$  indică numărul de atomi care fac parte din setul

corespunzător. În tabelul I.11, speciile de vibrații sînt introduse cu notații direct și indirecte (în paranteză), pentru vibrații de valență și  $\delta$ , pentru vibrații de deformare (p,  $\delta$ ). Dacă în moleculă există un plan de simetrie  $\sigma$ , atunci, de exemplu, planul molecular, vibrațiile de deformare sînt activizate cu momentul electric este paralelă cu acest plan și cu momentul magnetic este perpendiculară pe planul respectiv. Notăția  $\nu$  sau  $\delta$  este întregită cu  $\pi$  sau  $\sigma$ , după cum momentul de tranziție este paralel sau perpendicular față de un element de simetrie (axă sau plan) din care se raportează mai multe valențe identice din moleculă. Notăția  $s$  — simetrie — as — antisimetrie. În exemplul care urmează se arată modul de folosire al tabelului I.11 în cazul celor patru izomeri ai tetra-



I. C. I. I.

## Numărul și activitatea modurilor normale de vibrație

Grupul punctual	Numărul total de atomi $N$	Simbolul grupului punctual	Activitate	Numărul modurilor normale de vibrație
$C_1$	$N = n$	$A$	$a$	$n - 6$
$C_s (C_{1v})$	$N = 2m + m_0$	$A'(\nu, \delta)$ $A''(\gamma)$	$a$ $a$	$2m + m_0 - 6$ $2m + m_0 - 6$
$C_2$	$N = 2m + m_0$	$A(g)$ $B(gg)$	$a$ $a$	$2m + m_0 - 6$ $2m + m_0 - 6$
$C_{2v}$	$N = 4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0$	$A(\pi)$ $A_2(\gamma, s)$ $B_1(\sigma)$ $B_2(\gamma, as)$	$a$ $a$ $a$ $a$	$4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 6$ $4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 6$ $4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 6$ $4m + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_0 - 6$
$C_{2h}$	$N = 4m + 2m_h + 2m_2 + m_0$	$A_g(s)$ $A_u(\gamma, as)$ $B_g(\gamma, s)$ $B_u(as)$	$a$ $a$ $a$ $a$	$4m + 2m_h + 2m_2 + m_0 - 6$ $4m + 2m_h + 2m_2 + m_0 - 6$ $4m + 2m_h + 2m_2 + m_0 - 6$ $4m + 2m_h + 2m_2 + m_0 - 6$
$D_2 (V)$	$N = 4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0$	$A(s)$ $B_1(as)$ $B_2(as)$ $B_3(as)$	$a$ $a$ $a$ $a$	$4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $4m + 2m_{2x} + 2m_{2y} + 2m_{2z} + m_0 - 6$
$D_{2h} (V_h)$	$N = 8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0$	$A_g(\pi, s)$ $A_u(\gamma, s)$ $B_{1g}(\sigma, s)$ $B_{1u}(\gamma, as)$ $B_{2g}(\gamma, s)$ $B_{2u}(\sigma, as)$ $B_{3g}(\pi, as)$ $B_{3u}(\gamma, as)$	$a$ $a$ $a$ $a$ $a$ $a$ $a$ $a$	$8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$ $8m + 4m_{xy} + 4m_{xz} + 4m_{yz} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + 2m_{2z} + m_0 - 6$
$C_3$	$N = 3m + m_0$	$A(\pi)$ $E(\sigma)$	$a$ $a$	$3m + m_0 - 6$ $3m + m_0 - 6$
$C_4$	$N = 4m + m_0$	$A$ $B$ $E$	$a$ $a$ $a$	$4m + m_0 - 6$ $4m + m_0 - 6$ $4m + m_0 - 6$

Table 1-11 (continued)

Group punctual	Number total of atoms N	Symmetry vibrations	Artistic IR		Number of modes of vibration
			IR	R	
C <sub>6</sub>	N = 6m + m <sub>0</sub>	A	a	p	3m + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		B	a	i	3m
		E <sub>1</sub>	a	dp	3m + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>x,y</sub> , R <sub>x,y</sub> )
		E <sub>2</sub>	a	p	3m
C <sub>4</sub>	N = 4m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub>	A	a	p	3m + m <sub>2</sub> - 1(R <sub>z</sub> )
		B	a	p*	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub> - 1(T <sub>z</sub> )
		E	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>x,y</sub> , R <sub>x,y</sub> )
C <sub>3i</sub> (C <sub>6</sub> )	N = 3m + 2m <sub>3</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>g</sub> (σ, s)	a	p	3m + m <sub>3</sub> - 1(R <sub>z</sub> )
		B <sub>u</sub> (σ, as)	a	i	3m + m <sub>3</sub> + m <sub>0</sub> - 1(T <sub>z</sub> )
		E <sub>1u</sub> (σ, as)	a	i	3m + m <sub>3</sub> + m <sub>0</sub> - 1(T <sub>x,y</sub> )
		E <sub>2g</sub> (σ, s)	a	p*	3m + m <sub>3</sub> - 1(R <sub>x,y</sub> )
D <sub>3</sub>	N = 6m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub> (σ)	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>3</sub>
		A <sub>2</sub> (σ)	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>3</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		E (σ)	a	p*	(m + 3m <sub>2</sub> + 2m <sub>3</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>x,y</sub> , R <sub>x,y</sub> ))
D <sub>4</sub>	N = 8m + 4m <sub>2</sub> + 4m <sub>2</sub> ' + 2m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>2</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		B <sub>1</sub>	a	p*	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		B <sub>2</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '
D <sub>6</sub>	N = 10m + 6m <sub>2</sub> + 6m <sub>2</sub> ' + 2m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>2</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		E <sub>1</sub>	a	i	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		E <sub>2</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '
C <sub>2v</sub>	N = 4m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>2</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		E <sub>1</sub>	a	i	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		E <sub>2</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '
C <sub>2h</sub>	N = 4m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>g</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>u</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		B <sub>g</sub>	a	i	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		B <sub>u</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '
C <sub>3h</sub>	N = 6m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>2</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		E <sub>1</sub>	a	i	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		E <sub>2</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '
C <sub>4h</sub>	N = 8m + 4m <sub>2</sub> + 4m <sub>2</sub> ' + 2m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>2</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		E <sub>1</sub>	a	i	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		E <sub>2</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '
C <sub>6h</sub>	N = 12m + 6m <sub>2</sub> + 6m <sub>2</sub> ' + 2m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	a	p	3m + m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub>
		A <sub>2</sub>	a	i	3m + 2m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> ' + m <sub>4</sub> + m <sub>0</sub> - 2(T <sub>z</sub> , R <sub>z</sub> )
		E <sub>1</sub>	a	i	3m + m <sub>2</sub> + 2m <sub>2</sub> '
		E <sub>2</sub>	a	dp	3m + 2m <sub>2</sub> + m <sub>2</sub> '

Tabela 1.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi $N$	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrație
			$\Gamma_R$	$\Gamma$	
$C_{6v}$	$N = 12m + 6m_d + 6m_d + m_0$	$\Gamma_1$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$\Gamma_2$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$\Gamma_3$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$\Gamma_4$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$\Gamma_5$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
$C_{3v}$	$N = m_0$	$\Sigma^+(\nu)$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$\Pi(\delta)$	1	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
$C_{3h}$	$N = 6m + 3m_h + 2m_d + m_0$	$A'(\pi)$	1a	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A''(\pi)$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E'(\sigma)$	a	p*	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E''(\sigma)$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
$C_{4h}$	$N = 8m + 4m_h + 2m_d + m_0$	$A_g$	1a	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A_u$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$B_g$	1a	p*	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$B_u$	1a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E_g$	1a	dp	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E_u$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
$C_{6h}$	$N = 12m + 6m_h + 2m_d + m_0$	$A_g$	1a	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A_u$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$B_g$	1a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$B_u$	1a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E_{1g}$	1a	dp	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E_{1u}$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
$D_{2d}$ ( $V_d, S_{4v}$ )	$N = 8m + 4m_d + 4m_2 + 2m_4 + m_0$	$A_1$	1a	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A_2$	1a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$B_1$	1a	p*	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$B_2$	a	dp	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E$	a	dp	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E$	a	dp	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
$D_{3d}$ ( $S_{6v}$ )	$N = 12m + 6m_d + 6m_2 + 2m_4 + m_0$	$A_{1g}(\pi, s)$	1a	p	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A_{1u}(\pi, as)$	1a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A_{2g}(\pi, s)$	1a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$A_{2u}(\pi, as)$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E_g(\sigma, s)$	1a	p*	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$
		$E_u(\sigma, as)$	a	i	$3m + 2m_d + m_0 - 1(R_z)$

Tabela 1.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi $N$	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrații
			IR	R	
$D_{4d}$	$N = 16m + 8m_d + 8m_2 + 2m_h + m_0$	$A_1$	ia	p	$3m + 2m_d + m_2 + m_h$
		$A_2$	ia	i	$3m + m_d + 2m_2 - 1(R_z)$
		$B_1$	ia	i	$3m + m_d + m_2$
		$B_2$	a	i	$3m + 2m_d + 2m_2 + m_h + m_0 - 1(T_z)$
		$E_1$	a	i	$6m + 3m_d + 3m_2 + m_h + m_0 - 1(T_{x,y})$
		$E_2$	ia	p*	$6m + 3m_d + 3m_2$
		$E_3$	ia	dp	$(m + 3m_d + 3m_2 + m_h - 1(R_{x,y}))$
$D_{3h}$	$N = 12m + 6m_l + 6m_h + 3m_2 + 2m_3 + m_0$	$A'_1(\pi)$	ia	p	$3m + 2m_l + 2m_h + m_2 + m_3$
		$A''_1(\pi)$	ia	i	$3m + m_l + m_h$
		$A'_2(\pi)$	ia	i	$3m + m_l + 2m_h + m_2 - 1(R_z)$
		$A''_2(\pi)$	a	i	$3m + 2m_l + m_h + m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_z)$
		$E'(\sigma)$	a	p*	$6m + 3m_l + 4m_h + 2m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		$E''(\sigma)$	a	dp	$6m + 3m_l + 2m_h + m_2 + m_3 - 1(R_{x,y})$
$D_{4h}$	$N = 16m + 8m_l + 8m_d + 8m_h + 4m_2 + 4m'_2 + 2m_4 + m$	$A_{1g}$	ia	p	$3m + 2m_l + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_4$
		$A_{1u}$	ia	i	$3m + m_l + m_d + m_h$
		$A_{2g}$	ia	i	$3m + m_l + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 - 1(R_z)$
		$A_{2u}$	a	i	$3m + 2m_l + 2m_d + m_h + m_2 + m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_z)$
		$B_{1g}$	ia	i*	$3m + 2m_l + m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
		$B_{1u}$	i	i	$3m + m_l + 2m_d + m_h + m'_2$
		$B_{2g}$	i	dp	$3m + m_l + 2m_d + 2m_h + m_2 + m'_2$
		$B_{2u}$	i	i	$3m + 2m_l + m_d + m_h + m_2$
		$E_g$	ia	p	$6m + m_l + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_2 + m_4$
		$E_u$	i	i	$(m + m_l + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_4 + m_0 - 1(T_{x,y}))$
		$F_g$	i	i	$(m + m_l + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_4 + m_0 - 1(T_{x,y}))$
		$F_u$	i	i	$(m + m_l + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_2 + m_4 + m_0 - 1(T_{x,y}))$
$D_{2h}$	$N = 20m + 10m_l + 10m_h + 5m_2 + 5m'_2 + 2m_3 + m_0$	$A'_1$	ia	p	$3m + 2m_l + 2m_h + m_2 + m_0$
		$A''_1$	ia	i	$3m + m_l + m_h$
		$A'_2$	ia	i	$3m + m_l + 2m_h + m_2 - 1(R_z)$
		$A''_2$	a	i	$3m + 2m_l + m_h + m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_{x,y})$
		$E'_1$	a	i	$6m + 3m_l + 4m_h + 2m_2 + m_3 + m_0 - 1(T_z)$
		$E''_1$	ia	dp	$6m + 3m_l + 2m_h + m_2 + m_3 - 1(R_{x,y})$
		$E'_2$	ia	p*	$6m + 3m_l + 4m_h + 2m_2$
		$E''_2$	ia	p	$6m + 3m_l + 2m_h + m_2$



Tabela I.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi	Specia vibrației	Activitate IR	Numărul modurilor normale de vibrație	
$D_{6h}$	$N = 24m + 12m_2 + 12m_d + 2m_h + 6m_3 + 4m_4 + 2m_5 + m_6$	$A_g$	+	$2m_2 + 2m_d + 2m_h + m_3 + m'_3 + m_6$	
		$A_{1g}$	+	$m_6 + m_d + 2m_h + 1(R_z)$	
		$A_g$	+	$m'_3 - 1(R_z)$	
		$A_{1g}$	+	$2m_d + m_h + m'_3 + m_6 + m_0 - 1(T_z)$	
		$B_{1g}$	+	$2m_d + m_h + m'_3$	
		$B_{2g}$	+	$2m_d + 2m_h + m'_3$	
		$E_{2g}$	+	$3m + 2m_0 + m_d + m_h + m_2$	
		$E_{1g}$	+	$3m + m_0 + 2m_d + 2m_h + m'_3$	
		$E_{1g}$	+	$6m + 3m_0 + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_3 + m_6 - 1(R_{x,y})$	
		$E_{2g}$	+	$6m + 3m_0 + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_3 + m_6 + m_0 - 1(T_{x,y})$	
		$E_{2g}$	ia	p <sup>+</sup>	$6m + 3m_0 + 3m_d + 4m_h + 2m_2 + 2m'_3$
		$E_{2g}$	ia	i	$6m + 3m_0 + 3m_d + 2m_h + m_2 + m'_3$
		$D_{\infty h}$	$N = 2m_\infty + m_0$	$\sum g(\gamma, s)$	ia
$\sum u(\nu, as)$	a			i	$m_\infty + m_0 - 1(T_z, R_z)$
$\prod g(\delta, s)$	ia			dp	$m_\infty - 1(R_{x,y})$
$\prod u(\delta, as)$	a			i	$m_\infty + m_0 - 1(T_{x,y})$
$\Delta g(\delta, s)$	ia			p <sup>*</sup>	0
$T$	$N = 12m + 6m_2 + 4m_3 + m_0$	$A$	ia	p	$3m + m_2 + m_3$
		$E$	ia	dp	$3m + m_2 + m_3$
		$T$	a	dp	$9m + 5m_2 + 3m_3 + m_0 - 2(T_{x,y,z}, R_{x,y,z})$
$T_d$	$N = 24m + 12m_d + 6m_2 + 4m_4 + m_0$	$A_1$	ia	p	$3m + 2m_d + m_2 + m_3$
		$A_2$	ia	i	$5m + m_d$
		$E$	ia	dp	$6m + 3m_d + m_2 + m_3$
		$F_1$	ia	i	$9m + 4m_d + 2m_2 + m_3 - 1(R_{x,y,z})$
		$F_2$	a	dp	$9m + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + m_0 - 1(T_{x,y,z})$

Tabela 1.11 (continuare)

Grupa punctuală	Numărul total de atomi $N$	Specia vibrației	Activitate		Numărul modurilor normale de vibrații
			IR	R	
$O_h$	$N = 48m + 24m_h + 24m_d + 12m_v + 8m_s + 6m_4 + m_0$	$A_{1g}$	a	p	$3m + 2m_h + 2m_d + m_2 + m_3 + m_4$
		$A_{1u}$	a	i	$3m + m_h + m_d$
		$A_{2g}$	a	i	$3m + 2m_h + m_d + m_2$
		$A_{2u}$	a	i	$3m + m_h + 2m_d + m_3 + m_4$
		$E_g$	a	dp	$6m + 4m_h + 3m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$
		$E_u$	a	i	$6m + 2m_h + 3m_d + m_2 + m_3$
		$F_{1g}$	a	i	$9m + 4m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4 - 1(R_{x,y,z})$
		$F_{1u}$	a	i	$9m + 5m_h + 5m_d + 3m_2 + 2m_3 + 2m_4 + m_0 - 1(T_{x,y,z})$
		$F_{2g}$	a	dp	$9m + 4m_h + 5m_d + 2m_2 + 2m_3 + m_4$
		$F_{2u}$	a	i	$9m + 5m_h + 4m_d + 2m_2 + m_3 + m_4$

Se stabilește întâi grupa punctuală din care fac parte moleculele respective. Considerînd că scheletul ciclobutanic este plan, simetria acestora este  $C_{4v}$  (I),  $D_{2d}$  (II),  $C_{2v}$  (III),  $C_1$  (IV). Pentru izomerul I ( $C_{4v}$ ) se găsește în tabela 1.11 (p. 84) următoarele specii de vibrație posibile:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $E$ . În această moleculă există trei seturi diferite, formate din cîte patru nuclee echivalente (III, 4C și 4Br). Cele trei nuclee reprezentative se află, toate, într-un plan de simetrie  $\sigma_d$ . În consecință  $m=0$ ,  $m_v=0$ ,  $m_d=3$ ,  $m_0=0$ . Se verifică formula de calcul:

$$N = 8m + 4m_v + 4m_d + m_0 = 0 + 0 + 4 \cdot 3 + 0 = 12.$$

Folosind formulele din ultima coloană se determină speciile celor treizeci  $(3N-6)$  grade de libertate (moduri normale) de vibrație:

$$\begin{aligned} A_1 &= 3m + 2m_v + 2m_d + m_0 - 1 = 6 - 1 = 5 \\ A_2 &= 3m + m_v + m_d - 1 = 3 - 1 = 2 \\ B_1 &= 3m + 2m_v + m_d = 3 \\ B_2 &= 3m + m_v + 2m_d = 6 \\ E &= 6m + 3m_v + 3m_d + m_0 = 2 + 0 + 2 = 4 \end{aligned}$$

2.3

Sînt în total 23 moduri normale de vibrație:  $5A_1$ ,  $2A_2$ ,  $3B_1$ ,  $6B_2$  și  $7E$ . Celor 7 moduri  $E$  (dublu degenerate) le corespund 14 grade de libertate; sînt deci în total 30 grade de libertate de vibrație. Modurile normale de translație sînt:  $1A_1$  ( $T_z$ ) și  $1E$  ( $T_{x,y}$ ), iar cele de rotație sînt:  $1A_2$  ( $R_z$ ) și  $1E$  ( $R_{x,y}$ ). Deoarece fiecare mod dublu-degenerat reprezintă două grade de libertate, rezultă trei grade de libertate de translație și trei grade de libertate de rotație (total 6).

Datele din coloana a patra a tabelului 1.11 arată că sînt active în infraroșu numai speciile  $A_1$  și  $E$ . Se găsește deci 12 moduri de vibrații active în infraroșu:  $5A_1$  și  $7E$ .

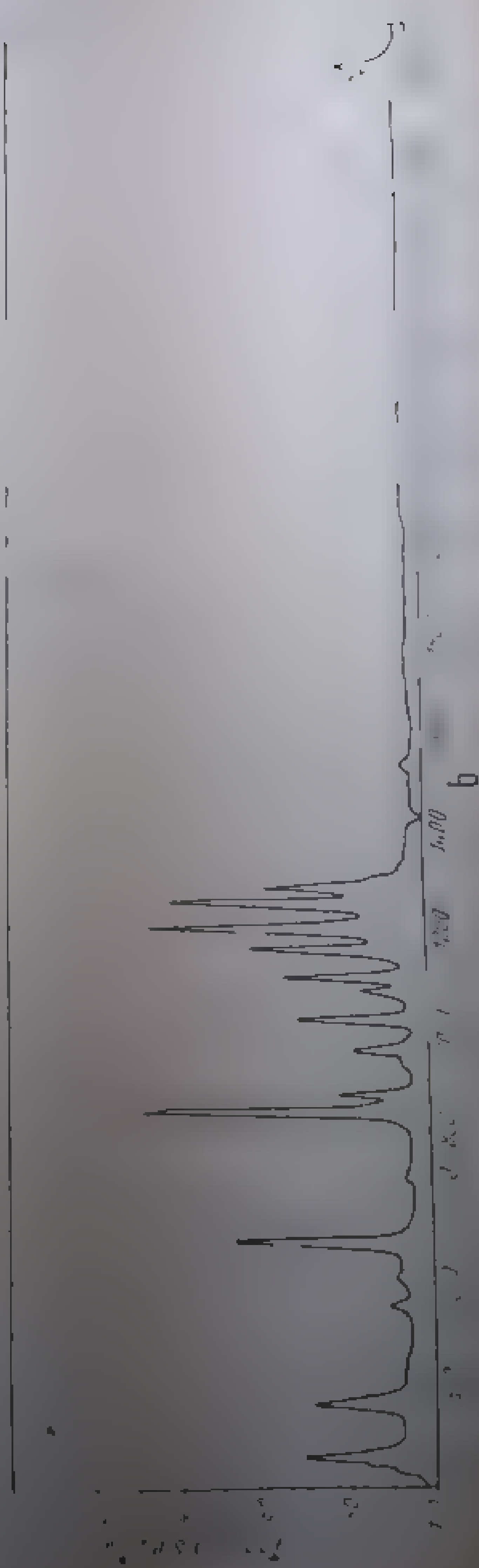
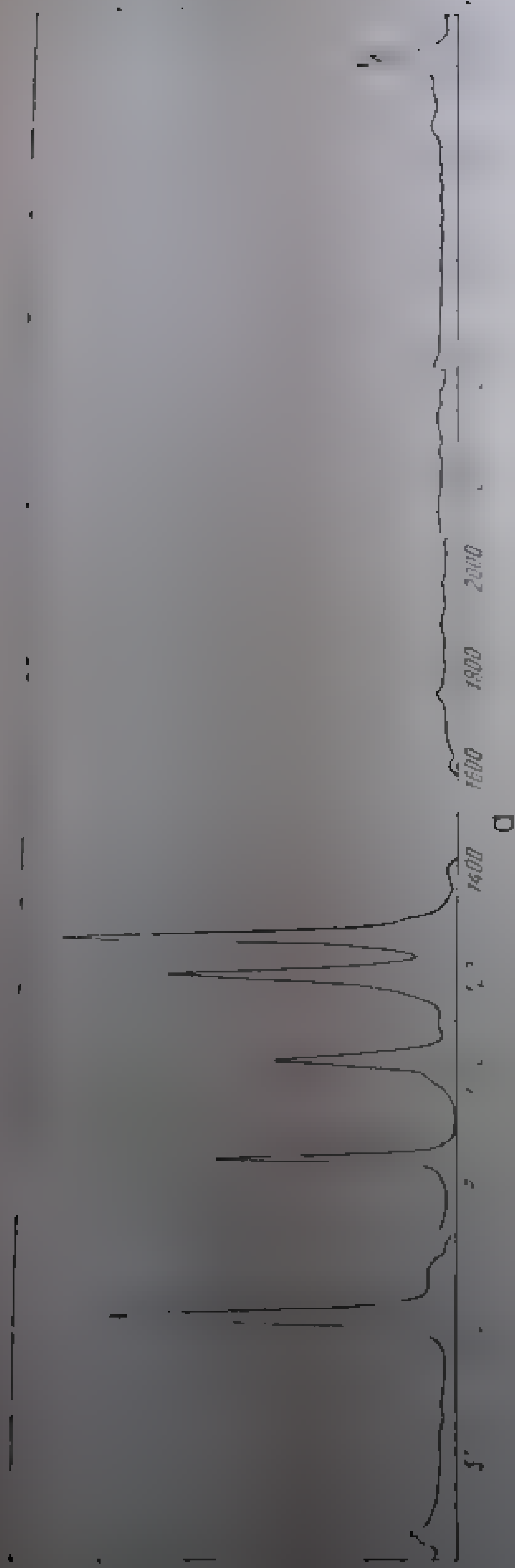


Fig. 1. 10. Spectra of mixtures of 1,2,3,4-tetrafluorobenzene  
a - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, pt. 104°; b - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>, pt. 104°

Printr-un procedeu analog se stabilește că izomerul II ( $D_{2d}$ ) are de asemenea 12 moduri active în infraroșu: ( $5B_2$  și  $7E$ ), izomerul III ( $C_{2h}$ ), 15 moduri ( $8A_g$  și  $7B_g$ ), iar izomerul IV, asimetric, are toate vibrațiile (30) active în infraroșu.

Spectrul în infraroșu al unuia din cei patru izomeri, cu p.t.  $104^\circ\text{C}$  (fig. I.40,a), are un număr foarte mic de benzi, sugerând o structură  $C_{4v}$  sau  $D_{2d}$ . Considerente de ordin chimic exclud structura cu simetrie  $C_{4v}$ . Spectrul unui alt izomer (fig. I.40,b) constituie prin numărul mai mare de benzi pe care îl prezintă un argument în favoarea structurii  $C_{2h}$ . Spectrele de rezonanță magnetică nucleară confirmă aceste atribuții [55].

j. **Simetria momentelor electrice și a stărilor de vibrație.** Cele trei componente  $M_x, M_y, M_z$  ale momentului electric  $M$  al moleculei au, față de elementele de simetrie, o comportare întrutotul asemănătoare cu vectorii de deplasare ai nucleelor în diferitele moduri normale de vibrație. Ele pot fi, așadar, caracterizate în același mod, pentru fiecare stare de rotație sau vibrație a moleculei. Tabela I.12 cuprinde tipurile de simetrie ale momentelor electrice în cele mai importante grupe punctuale.

Tabela I.12

Simetria momentelor electrice

Grupa punctuală	Specia $M_x, M_y, M_z$	Grupa punctuală	Specia $M_x, M_y, M_z$	Grupa punctuală	Specia $M_x, M_y, M_z$
$C_s$	$A''$	$S_6$	$E_{1g}, E_{1u}, B_u$	$D_{2d} \equiv V_d$	$L, E, B_2$
$C_1$	$A_g, A_u, A_u$	$D_3$	$E, E, A_2$	$D_{3d}$	$E_u, E_u, A_{2u}$
$C_2$	$A, B, A$	$D_4$	$E, E, A_2$	$D_{4d}$	$E_1, E_2, B_2$
$C_{2v}$	$A_1, A_2, A_1$	$D_6$	$E_1, E, A_2$	$D_{3h}$	$E', E', A_2''$
$C_{2h}$	$A_g, A_u, A_u$	$C_{3v}$	$E, E, A_1$	$D_{4h}$	$E_u, E_u, A_{2u}$
$D_2$	$A, A_2, A$	$C_{4v}$	$E, E, A_1$	$D_{2h}$	$E_1, E_1, A_2'$
$D_{2d}$	$A, A_2, A_2$	$C_{6v}$	$E_1, E_1, A_1$	$D_{6h}$	$E_{1g}, E_{1g}, A_{2g}$
$C_3$	$A, A, A$	$C_{3h}$	$E_1, E_1, A_1$	$D_{\infty h}$	$\pi_u, \pi_u, \Sigma_u^+$
$C_4$	$A, A, A$	$C_{\infty v}$	$\pi, \pi, \Sigma^+$	$T$	$F, F, F$
$C_6$	$A, A, A$	$C_{\infty h}$	$F', F', A''$	$T_d$	$F_2, F_2, F_2$
$S_4$	$A, A, A$	$C_{\infty}$	$F', F', A$	$O_h$	$F_{1g}, F_{1g}, F_{1g}$
		$C_{\infty}$	$F_u, F_u, A_{2u}$		

Proprietățile de simetrie se extind și asupra stărilor de rotație și vibrație. Conform celor arătate în primul capitol, valorile proprii din ecuația lui Schrödinger, în care s-au introdus valorile corespunzătoare ale energiei potențiale, reprezintă energia stărilor de vibrație respective. Fiecarei valori proprii îi corespunde o funcție proprie care poate fi descrisă în funcție de coordonatele normale. S-a arătat de asemenea că aceste coordonate și, o dată cu ele, funcțiile proprii, pot fi simetrice (rămân nemodificate) sau antisimetrice (își schimbă sensul) față de operația de simetrie efectuată. În felul acesta, o dată cu stabilirea tipului de simetrie a funcțiilor proprii, se pot defini proprietățile de simetrie ale stărilor (nivelelor) de vibrație din moleculă. Comportarea nivelelor de vibrație este dată direct de valorile numerelor cuantice corespunzătoare.

De exemplu, pentru o vibrație antisimetrică față de un plan de simetrie, nivelele de energie sînt simetrice sau antisimetrice, după cum numărul cuantic este par sau impar; pentru o vibrație simetrică față de un plan de simetrie, toate nivelele sînt simetrice, indiferent de valoarea numărului cuantic.

În anumite condiții (v. mai departe) valoarea propriei funcții de undă a unei molecule cu  $N$  atomi poate fi considerată ca o sumă a  $N$  valori proprii ale unor oscilatori armonici; și consecință, funcția proprie a moleculei este produsul celor  $3N$  funcții proprii ale acestor oscilatori armonici. Dacă o vibrație antisimetrică, această funcție poate fi simetrică sau antisimetrică, după cum suma numerelor cantice de vibrație este pară sau impară.

Proprietățile de simetrie ale dipolmomentelor sau ale funcțiilor de vibrație, alături de cele referitoare la modurile normale de vibrație, sînt deosebit de importante în stabilirea regulilor de selecție. Dăruind acestora se poate stabili care dintre modurile normale de vibrație sînt active la infraroșu și ce nivele de energie se pot combina, cu alte cuvinte ce diferență de termeni spectrali sînt posibile. Alături de regulile de selecție (pur numerice) ale numerelor cantice, regulile menționate mai sus constituie mijlocul de a obține o imagine cît mai satisfăcătoare a spectrelor teoretice.

#### k. Nivelele de energie și spectrele de vibrație ale moleculelor poliatomice.

În mecanica cuantică, frecvențele de vibrație ale unei molecule poliatomice se calculează pornind de la ecuația (1.9) formulată de Schrödinger pentru un sistem de  $N$  particule. Introducînd în (1.9) coordonatele normale și valorile corespunzătoare ale energiei potențiale, ecuația poate fi descompusă în  $3N$  ecuații corespunzînd energurilor a  $3N$  oscilatori armonici dintre care 6 (în cazul moleculelor neliniare) sau 5 (în cazul moleculelor liniare), au frecvența egală cu zero (fiînd în realitate mișcări de translație și rotație). În felul acesta se ajunge la același rezultat ca în mecanica clasică: mișcarea de vibrație a unei molecule poliatomice este rezultanta suprapunerii a  $3N-6$ , respectiv  $3N-5$  oscilații armonice liniare. Valorile proprii (stările de energie, v. p. 28) ale fiecăreia din cele  $3N$  ecuații menționate sînt:

$$E_i = h\nu'_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (1.103)$$

în care  $v_i = 0, 1, 2, \dots$  este numărul cuantic de vibrație și  $\nu'$  este frecvența oscilatorului. Energia totală de vibrație a întregului sistem este deci:

$$E(v_1, v_2, v_3, \dots) = h\nu'_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) + h\nu'_2 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) + h\nu'_3 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1.104)$$

Termenii spectrali corespunzători (v. p. 26) sînt:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \frac{E(v_1, v_2, v_3, \dots)}{hc} \quad (1.105)$$

Notînd

$$\omega_1 = \frac{\nu'_1}{c}; \quad \omega_2 = \frac{\nu'_2}{c}; \quad \omega_3 = \frac{\nu'_3}{c}, \dots \quad (1.106)$$

se obține:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \omega_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) + \omega_2 \left( v_2 + \frac{1}{2} \right) + \omega_3 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (1.107)$$



$\omega_i$  este frecvența de vibrație (clasică), măsurată în  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru a cuprinde și vibrațiile degenerate, ecuația de mai sus poate fi scrisă sub forma:

$$G(v_1, v_2, v_3, \dots) = \sum \omega_i \left( v_i + \frac{d_i}{2} \right), \quad (1.108)$$

unde  $d_i$  este gradul de degenerare (în cazul vibrațiilor nedegenerate  $d_i = 1$ ). Energia punctului zero (v. p. 39) este:

$$G(0, 0, 0, \dots) = \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 + \frac{1}{2} \omega_3 + \dots \quad (1.109)$$

Pentru moleculele cu mai mulți atomi, această energie poate fi de o mărime considerabilă. Energia de vibrație este deseori exprimată în raport cu cel mai scăzut nivel de energie din moleculă (energia punctului zero):

$$G_0(v_1, v_2, v_3, \dots) = G(v_1, v_2, v_3, \dots) - G(0, 0, 0, \dots) = \\ = \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \dots \quad (1.110)$$

În fig. 1.41 este redată o parte din diagrama nivelelor de energie posibile în cazul cel mai simplu al unei molecule triatomice. Nivelele din prima serie corespund valorilor  $v_1 = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ , respectiv 6; pentru fiecare dintre

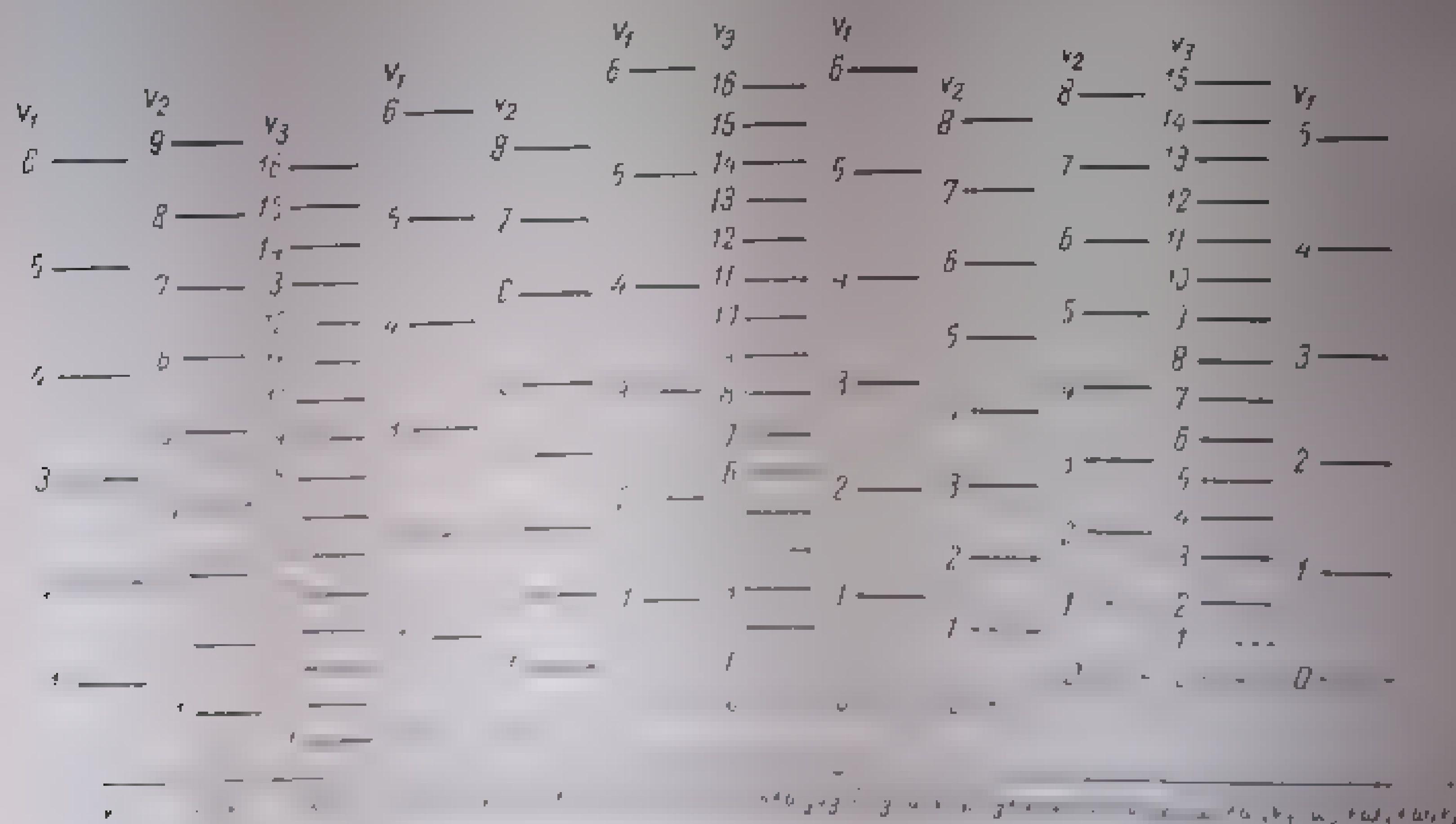


Fig. 1.41. Nivelele de energie posibile dintr-o moleculă triatomică (1b).

aceste valori ale lui  $v_1$ , celelalte două numere cuantice,  $v_2$  și  $v_3$ , sînt egale cu zero. Distanța (constantă) între două nivele consecutive este  $\omega_1$ . Nivelele din seria a doua corespund unor valori  $v_2 = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ , respectiv 9. Pentru fiecare din aceste valori ale lui  $v_2$  celelalte două numere cuantice,  $v_1$  și  $v_3$ , sînt egale cu zero. Distanța între două nivele consecutive este  $\omega_2$ . În

seria treia,  $v_3$  ia diferite valori de la 0 la 16, în timp ce  $v_1$  și  $v_2$  sunt egale cu zero. Distanța  $\omega_1$  dintre două nivele consecutiv este, în aceste serii, constantă, deoarece în exemplul dat se consideră că oscilațiile sunt armonice. În continuare sînt trasate nivelurile pentru seria a patra, o succesiune de valori ale unuia dintre cele trei numere cuantice, celelalte două au și valori (fixe) diferite de zero. De exemplu, în seria a patra,  $v_1$  ia valorile 0, 1, 2, 3, 4, 5 și 6; pentru fiecare din aceste valori ale lui  $v_1$ ,  $v_2 = 1$  și  $v_3 = 0$ .

Din cele arătate rezultă că diagrama nivelelor de energie vibrațională a unei molecule poliatomice este mult mai complicată decît în cazul moleculelor biatomice, chiar cînd se consideră că oscilațiile sînt armonice.

În interacțiunea cu radiațiile infraroșii, tranzițiile de la un nivel la altul (absorbția sau emisia) sînt condiționate de variația periodică a momentului electric care constituie necesarul de cuplaj cu câmpul electromagnetic. Modurile normale de vibrație care duc la o variație concomitentă de moment electric sînt deci *active* (absorb) în infraroșu; cele care nu îndeplinesc această condiție sînt *inactive* în infraroșu. Evident, dacă apare, variația momentului electric are aceeași frecvență ca a vibrației care o provoacă. Pentru activitatea în infraroșu a unui mod normal de vibrație este necesar și suficient ca cel puțin una din cele trei componente  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  ale momentului electric să varieze în timpul vibrației. Aceasta nu presupune, în cazul moleculelor poliatomice, existența neapărată a unui moment electric permanent, ca în cazul moleculelor biatomice. Modificarea periodică a momentului electric poate să se refere numai la direcția, sau, atît la direcția cît și la mărimea acestuia.

În moleculele asimetrice, orice mod de vibrație dăce la o variație de dipolmoment electric. Pe măsură ce simetria moleculei (deci simetria vibrației) crește, posibilitățile de modificare a momentului electric sînt mai mici. Vibrațiile total simetrice nu sînt însoțite de variații ale momentului electric (v. exemplul  $v_1$  din fig. 1.24). Aceasta nu înseamnă că în orice moleculă cu un grad de simetrie oarecare trebuie să existe moduri de vibrație inactive în infraroșu. De exemplu, în cazul apei (fig. 1.36), toate cele trei moduri normale de vibrație sînt însoțite de o variație a momentului electric și sînt active în infraroșu. Datele referitoare la activitatea în infraroșu a diferitelor specii de vibrație din tabela 1.11 se bazează pe comparația dintre comportarea diferitelor moduri de vibrație față de diferite operațiuni de simetrie și variația de moment electric corespunzătoare. În urma acestei comparații s-a stabilit că o vibrație este activă în infraroșu numai dacă se comportă față de toate operațiile de simetrie posibile în moleculă, ca cel puțin una dintre componentele momentului electric. Cu alte cuvinte, pentru a stabili activitatea în infraroșu a unui mod de vibrație de o specie dată, este suficient să se cunoască dacă cel puțin una din componentele momentului electric este

<sup>1</sup> Fenomenul este comparabil cu schimbul de energie între un diapazon în vibrație care este apropiat de un alt diapazon identic, dar în stare de repaus, condiția de rezonanță (frecvențe egale) fiind îndeplinită, schimbul de energie este posibil datorită necoordinatelor de cuplaj al acruului; al doilea diapazon intră și el în vibrație.

de aceeași specie. Astfel, în exemplul dat la p. 82, molecula  $C_4H_4Br_4$  făcând parte din grupa punctuală  $C_{4v}$  poate avea cinci specii de vibrații normale:  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  și  $E$ . Datele din tabela 1.12 arată că în această grupă punctuală componentele momentului electric sînt de specie  $E$  ( $M_x$ ,  $M_y$ ) și  $A_1$  ( $M_z$ ). Prin urmare, sînt active în infraroșu numai modurile de vibrație din specie  $E$  și  $A_1$  (v. tabela 1.11, grupa punctuală  $C_{4v}$ ).

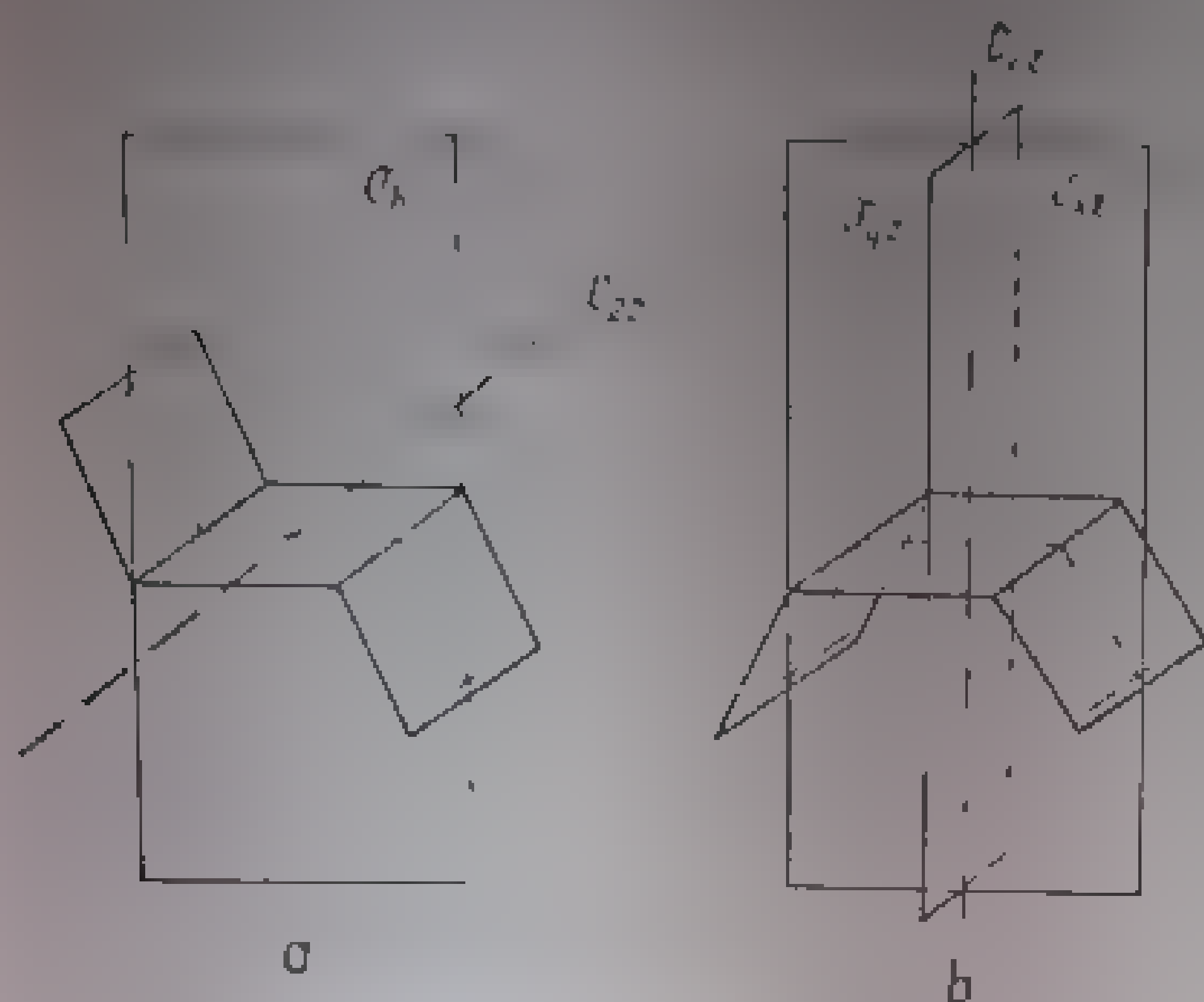


Fig. 1.12. Simetria activă și pasivă (a) în funcție de coordonatele normale  $[1,2,0,0-3]$ , octahedru 1-5,7

acestui compus. Din regula excluziunii mutuale nu trebuie să se tragă concluzia că orice vibrație activă în infraroșu este inactivă în Raman și invers; există totuși unele similitudințe în ambele spectre.

În spectrul infraroșu al oricărei molecule există deci o serie de benzi numite benzi de vibrație și care rezultă din rezolvarea ecuației secundare (1.101). Din noțiunile arătate mai sus, nu toate frecvențele fundamentale apar în spectrul infraroșu. Spectrul teoretic al unei molecule poate fi obținut din relația (1.102) prin aplicarea regulilor de selecție din teoria cuantică conform cărora sînt permise numai acele tranziții în care

$$\Delta v_i = \pm 1. \quad (1.111)$$

În aproximația din ecuațiile (1.103) - (1.110) s-a considerat că fiecare oscilator canonic este independent, aceasta înseamnă că numărul de undă al frecvenței benzi este

$$\nu = \omega_i. \quad (1.112)$$

Regulile de selecție obținute pe cale teoretică cuantică demonstrează valabilitatea observațiilor în legătura cu influența hotărîtoare a proprietăților de simetrie ale momentelor electrice în determinarea activității în infraroșu a modurilor normale (fundamentale) de vibrație.

Trebuie făcută o mențiune specială în legătură cu activitatea în infraroșu și Raman a vibrațiilor moleculare în grupele punctuale cu centru de simetrie, de exemplu  $C_{2h}$  (v. tabela 1.11): toate modurile active în infraroșu (care nu pot fi decît antisimetrice în raport cu  $i$ ) sînt inactive în Raman, în timp ce toate modurile active în Raman, sînt inactive în infraroșu. Aceasta este *regula excluziunii mutuale*. Valabilitatea acestei reguli, în cazul unuia dintre cei doi dimeri izomeri ai ciclobutadienei (fig. 1.12), a constituit unul din argumentele de bază în stabilirea configurației *anti* a

1. **Anarmonicitatea și interacțiunile vibrațiilor.** Armonice, benzi de combinație. Datorită anarmonicității vibraționalului în spectrele infraroșu ale moleculelor poliatomice, înțelegem că la nivelurile vibraționale  $v_1, v_2, v_3, \dots$  apar și armonicele  $2v_1, 3v_1, \dots$ . În afară de acestea sunt și benzi de combinație  $v_1 + v_2, v_1 + v_3, 2v_1 + v_2, 2v_1 + v_3, \dots$ . Intensitatea benzilor de combinație este în general mult mai mică decât a benzilor fundamentale. Dacă este posibilă, identifierea acestor benzi este deosebit de importantă în analiza vibrațională a unei molecule.

**Rezonanța Fermi.** Uneori este posibil ca două niveluri vibraționale să aibă aproape aceeași energie, cu alte cuvinte să fie rezonante. Dacă vibrațiile respective sînt de aceeași specie, rezonanța este de tip Fermi, precum cea a celor două nivele, care se înalte (cuprind) și nivelul armonice mai joase, iar a celui alt spre energie mai înalt. Fenomenul este în mod obișnuit de intensificare, importante ale benzilor de rezonanță, care au primit denumirea de *rezonanță Fermi*, de aici a fost și valoarea perturbată de acesta la molecula de bioxid de carbon.

În spectrul infraroșu al bioxidului de carbon se observă două benzi foarte intense, la  $667,3$  și la  $2349,3 \text{ cm}^{-1}$ , atribuite *fundamentalei*  $v_2$  (specie  $\Pi_u$ ), respectiv  $v_1$  (specie  $\Sigma_g^+$ ). În spectrul Raman ar trebui să se găsească o singură bandă intensă la  $1337 \text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare *fundamentalei*  $v_1$  (specie  $\Sigma_g^+$ ); contrar așteptărilor, se înregistrează două benzi intense, la  $1285,5$  și  $1388,3 \text{ cm}^{-1}$ . Media acestor valori ( $1336,4 \text{ cm}^{-1}$ ) este foarte apropiată de valoarea pe care ar trebui să o aibă în mod normal prima armonică a fundamentalei  $v_2$  ( $2 \cdot 667,3 = 1334,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Nivelul fundamentalei  $v_1$  ( $v_1=1, v_2=0, v_3=0$ ) fiind foarte apropiat de al armonice  $2v_2$  ( $v_1=0, v_2=2, v_3=0$ ), are loc o rezonanță Fermi la care rezultat este deplasarea primului nivel la o energie mai înaltă și a celui de-al doilea, la o energie mai joasă (v. fig. I.13). Raportul intensităților celor două benzi este 1,0,59. Fiecare dintre nivelele apărute în urma interacțiunii este rezultatul unei compuneri a celor două nivele care iau parte la rezonanță. De fapt armonica  $2v_2$  are două subnivele:  $\Sigma_g^+$  și  $\Delta_g$ , dintre care numai primul poate fi perturbat avînd aceeași specie cu nivelul fundamentalei  $v_1$ . Tranziția între nivelul fundamental și nivelul  $\Delta_g$  este și ea permisă în Raman, dar fiind neperturbată are intensitatea (foarte slabă) a unei armonice obișnuite și decelarea sa în spectru este dificilă.

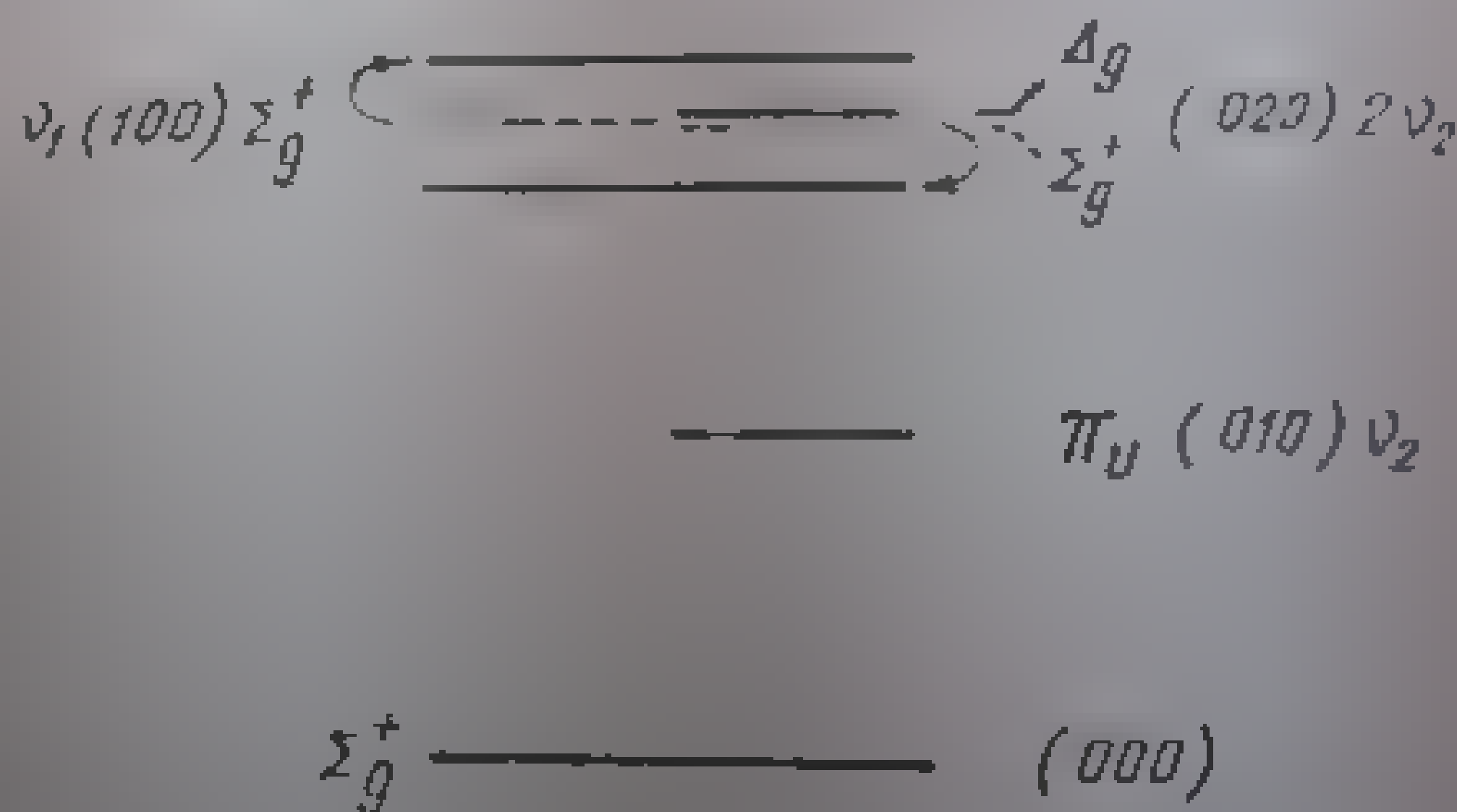


Fig. 1. 13. Rezonanța Fermi la molecula de bioxid de carbon. Nivelele care se deplasează în urma perturbării sînt trasate cu linii întrerupte.

Rezonanța  $\nu_1 = 2\nu_2$  are drept consecință o serie de alte rezonanțe Fermi între nivelele superioare (armonice sau combinații) corespunzătoare.

În partea a treia a acestei lucrări sînt date mai multe exemple de rezonanță Fermi.

m. **Frecvențe caracteristice de grup.** Prin compararea spectrelor unui număr mare de compuși organici s-a observat că prezența anumitor tipuri de legături (de exemplu  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $C-H$ ,  $\begin{array}{c} \diagup \\ C-H, C-C, C-C \text{ etc.} \end{array}$ ), în molecule diferite poate fi corelată cu apariția constantă a unor benzi de absorbție în infraroșu a căror poziție se modifică foarte puțin de la un compus la altul: s-ar putea presupune deci că grupa de atomi considerată vibrează independent (cu o frecvență proprie). Acest fel de frecvențe sînt cunoscute sub denumirea generală de *frecvențe caracteristice de grup*. Această noțiune este în contradicție cu datele teoretice conform cărora o *absorbție în infraroșu* se datorește unei *vibrații normale active* care implică vibrația tuturor atomilor din moleculă. Contradicția este numai aparentă. O legătură chimică, de exemplu  $C-H$ , are practic aceeași structură electronică, deci aceeași constantă de forță, în diferite molecule, cu condiția ca, în jurul legăturii, structura moleculară să fie asemănătoare. Dacă se admite că influența restului moleculei este foarte mică (v. mai departe exemplul  $HCN$ ) se poate considera că vibrația normală este localizată în legătura respectivă și determinată de constanta de forță și de masa atomilor conform legii lui Hooke.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (1.113)$$

în care  $\nu$  este numărul de unde,  $k$  — constanta de forță a legăturii și  $\mu$  — masa redusă a celor doi atomi (v. p. 32). De exemplu, valoarea lui  $k$  este, în cazul unei legături simple, de ordinul  $5 \cdot 10^6$  dyn/cm; dacă se atribuie această valoare corespunzătoare forței a legăturii  $C-H$  și se introduc masele atomice ale carbonului ( $19,8 \cdot 10^{-24}$  g) și hidrogenului ( $1,61 \cdot 10^{-24}$  g), din relația (1.113) se obține pentru frecvența legăturii  $C-H$ , valoarea de  $3040$   $cm^{-1}$ , comparabilă cu valoarea experimentală ( $2850-2960$   $cm^{-1}$ ) înregistrate pentru grupele  $CH$ ,  $CH_2$  și  $CH_3$  din alchani. Diferențele sunt datorate faptului că vibrațiile fiecărei grupe sînt influențate puțin sau puțin mai puțin, în funcție de structura moleculară din imediata sa vecinătate. Iar dacă frecvențele ar fi complet influențate, informațiile obținute din spectrul infraroșu s-ar limita la un răspuns afirmativ sau negativ la întrebarea: „există așa sau amintite grupe de atomi în moleculă”. Variațiile constante a forței a unei legături sînt funcție de modificarea structurii electronice a legăturii datorită modificărilor specifice ale frecvenței de vibrație, fapt care, în unele posibilități, poate conținea mai exacte a legăturii respective.

Deplasarile de frecvență sînt datorite în general unor *influențe mecanice* sau unor *influențe electronice*. Efectele mecanice se manifestă în urma unor *modificări de masă* sau a unor *cuplaje* între vibrațiile legăturilor adiacente; ele nu afectează constanta de forță a legăturii. Interacțiunile electronice pot influența forma și frecvența vibrațiilor numai prin modificări ale constantelor de forță individuale, datorite modificărilor densității de electroni prin *efecte*



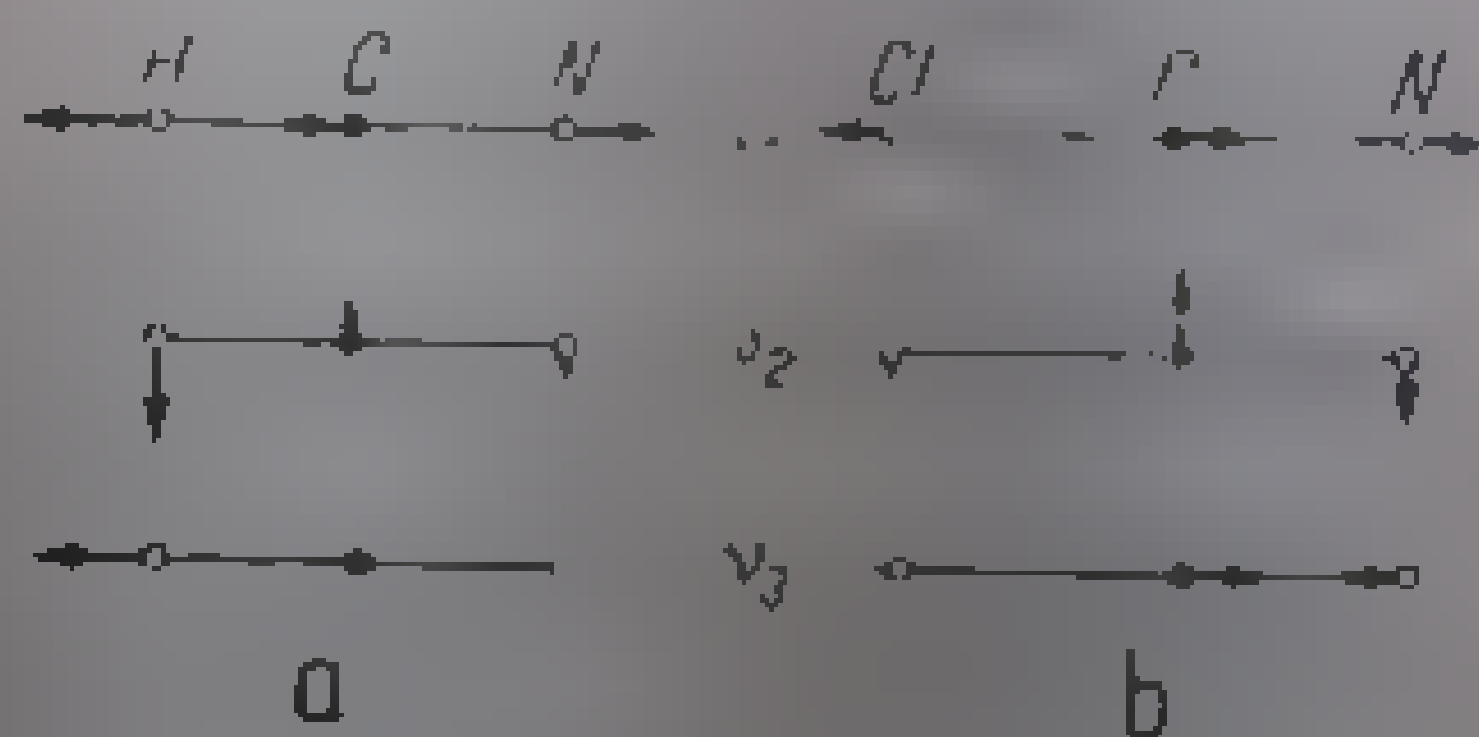
de conjugare sau inductive. Aceste efecte se transmit prin intermediul legăturilor chimice. În unele cazuri se pot produce efecte sterice care se manifestă în prin împiedicarea unor efecte electrice (de exemplu, împiedicarea conjugării în 2, 3, 5, 6-tetrametil cetosfenonă prin abaterea grupei C=O din planul moleculei datorită efectului sterich al metililor). În cazul în care efectele electrice și cele sterice acționează simultan, este posibil ca efectele sterice să prevaleze asupra celor electrice. Un exemplu este în cazul hidroxiului  $\alpha$  și  $\beta$  la compariții în care efectele electrice sunt în direcții diferite înalta densitate electronică însoțită de efecte sterice care împiedică apropierea deplasării electronice venite din restul moleculei. Uneori, în cazul orientării particulelor, efectele electrice pot fi în direcții diferite și interacțiunile dipol-dipol transmise pot fi în direcții diferite (de exemplu, de comp). Trebuie menționat faptul că efectele electrice și cele sterice pot avea moduri în (mai or. an polaritate) în interacțiunile dintre moleculele care sunt afectate.

Baroni se întrupă și în se poate de exemplu, de calcul electronic, cum este cazul legăturilor de hidrogen, de exemplu, sau o combinație a celor două forme de interacțiune de exemplu, de legătură hidrogen considerate cu totul aparte.

Exemplul simplu al vibrațiilor în cadrul PUN (vezi Fig. 1.14, a) permite o definiție clară a noțiunii de *frecvență de grup*, *atragătoare de valență* și *valori de deformare*. Se recomandă ca un mod normal de vibrație trebuie să se desfășoare astfel încât să nu se schimbe poziția centrului de greutate al moleculei. Direcția și mărimea vectorilor mișcării pentru o frecvență dată sunt determinate de mase atomilor, de constantele de forță și de unghiurile dintre legături. În acest caz, atomii cei mai ușori au amplitudinile cele mai mari. Astfel, modul  $\nu_1$  din Fig. 1.14, a se caracterizează prin vibrația aproape exclusivă a atomului de hidrogen față de grupa CN, practic mobilă. Frecvența unei vibrații de acest fel este dată cu aproximație de formula (1.113), deoarece ea este caracterizată

prin prezența unei singure forțe elastice. Modul  $\nu_3$  constituie un exemplu tipic de *frecvență de grup*. Este de așteptat ca în orice compus care conține grupa  $\text{H}-\text{C}-\text{X}$  (unde X este restul marcat, mono- sau poliatomic al moleculei) să existe un mod normal de vibrație caracterizat prin oscilația atomului de hidrogen legat, prin atomul de carbon, de restul moleculei. Un asemenea mod poartă denumirea de *vibrație de valență*.

deoarece oscilațiile au loc numai de-a lungul liniei de valență. Dacă se consideră modurile  $\nu_1$  ( $2089\text{ cm}^{-1}$ ) al moleculei HCN (fig. 1.14, *a*) și  $\nu_1$  ( $2200\text{ cm}^{-1}$ ) al moleculei ClCN (fig. 1.14, *b*) se poate observa cu ușurință că este vorba de *vibrații de valență* CN, deoarece în primul caz atomii C și H se deplasează împreună în sens opus deplasării atomului N, iar în al doilea caz, atomul de Cl este practic mobil. Denumirea vibrație de valență (datorită lui Meeke) poate fi înlocuită cu denumirile vibrație de alungire sau vibrație de întindere.



step 1. 11 Methyl substituted aceto-  
ac molecule  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CO})\text{CH}_2\text{N}(\text{CO})$

(sugerate de traducerea din limba engleză a expresiei „bond-stretching vibration”). Deseori o vibrație de valență se notează prescurtat cu litera  $\nu$  alături de grupa la care se referă: de exemplu  $\nu\text{CH}$ .

Vibrațiile  $\nu_2$  din fig. 1.14, *a* și *b* se caracterizează prin modificarea unghiurilor dintre liniile de valență. Din această cauză au fost denumite vibrații de deformare; ele se notează cu  $\delta$ , de exemplu  $\delta\text{CH}$ . Dacă oscilația momentului electric este perpendiculară pe un plan principal (de exemplu planul

Tabel 1.13

Frecvențele vibrațiilor de valență în  $\text{C}_2\text{H}_2$  și  $\text{C}_2\text{D}_2$ 

Natura vibrației	$\text{C}_2\text{H}_2$ cm <sup>-1</sup>	$\text{C}_2\text{D}_2$ cm <sup>-1</sup>	Raport $\nu\text{CH}/\nu\text{CD}$	Specia vibrației
$\nu\text{CH}$ sim	3371	2701	1,249	$\Sigma_g^+$
$\nu\text{CH}$ asim	3287	2427	1,354	$\Sigma_g^+$
$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	1974	1712	1,120	$\Sigma_g^+$

<sup>1</sup> Teoretic 1,41.

moleculii), vibrația de deformare se notează cu  $\gamma$ ; dacă oscilația momentului este paralelă cu acel plan, se păstrează notația  $\delta$ .

În multe cazuri, noțiunea de frecvență de grup își pierde sensul și necunoașterea acestui fapt poate duce la concluzii eronate. O cauză principală care anulează valabilitatea aproxi-

mației frecvențelor de grup este cuplajul dintre vibrațiile legăturilor adiacente. De exemplu, dacă vibrațiile de valență  $\text{C—H}$  și  $\text{C}\equiv\text{N}$  din  $\text{HCN}$  ar constitui oscilații armonice liniare izolate, ele ar trebui să urmeze legea lui Hooke (1.113); astfel, la înlocuirea hidrogenului cu deuteriu (v. p. 51) frecvența legăturii  $\text{CD}$  ar trebui să fie mai mică decât a legăturii  $\text{CH}$  (raport  $\nu\text{CH}/\nu\text{CD} = 1,41$ ) devenind 2130 cm<sup>-1</sup>, în timp ce frecvența vibrației  $\text{C}\equiv\text{N}$  ar trebui să rămână neschimbată (2089 cm<sup>-1</sup>). În realitate, frecvențele respective sînt, în  $\text{HCN}$ , 2629 și 1906 cm<sup>-1</sup>. Aceasta demonstrează că vibrațiile  $\nu_1$  și  $\nu_2$  nu sînt influențate în întregime numai de masa atomului H, iar vibrațiile  $\nu_3$  și  $\nu_4$  nu sînt independente de masa lui H. Cele două vibrații sînt cuplate, măsura cuplajului. Procesul de cuplare poate fi mai bine descris prin modul  $\nu_1$  și  $\nu_2$  din fig. 1.15). Modul  $\nu_1$  constituie o vibrație  $\nu\text{CH}$  simetrică, iar modul  $\nu_2$  o vibrație  $\nu\text{CH}$  asimetrică, iar modul  $\nu_3$  o vibrație  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ . Frecvențele acestor vibrații sînt redate în tabelul 1.14, alături de frecvențele corespunzătoare din  $\text{C}_2\text{D}_2$ . Se poate observa că efectul  $\nu_1$  este aproape identic (pentru oscilatorul armonic) în cazul vibrației  $\nu\text{CH}$  și  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ . În cazul vibrației simetrice, efectul este mult mai mic, vibrațiile  $\nu_1$  și  $\nu_2$  sînt evident cuplate. Aceasta arată că modulele  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  și  $\nu\text{CH}$  sînt mult mai puțin cuplate unul cu celălalt, în timp ce  $\nu\text{CH}$  asimetric păstrează o independență aproape totală. Această selecție în cuplajul vibrațiilor se datorează faptului că se pot cupla numai vibrațiile care aparțin aceluiași sistem simetric. În exemplul dat, vibrațiile cuplate ( $\nu_1$  și  $\nu_2$ ) au, amîndouă, simetrie  $\Sigma_g^+$ . Cele de mai sus arată că frecvențele de grup trebuie să fie interpretate ca rezultă pușcă.

În general, există două categorii de frecvențe de grup: din prima categorie fac parte frecvențele datorite oscilațiilor unui atom foarte ușor (H sau D) influențate doar puțin de structura și vibrațiile restului moleculei. Cele mai multe frecvențe aparțin legăturilor  $\text{X—H}$ , deoarece constanta de forță a acestor

legături nu este mult diferită de aceea a altor legături simple covalente ( $X-Y$ ), în timp ce masa redusă a atomilor  $X$  și  $H$  este considerabil mai mică. În infraroșu, cea mai înaltă frecvență fundamentală ( $3370\text{ cm}^{-1}$ ) este atribuită legăturii

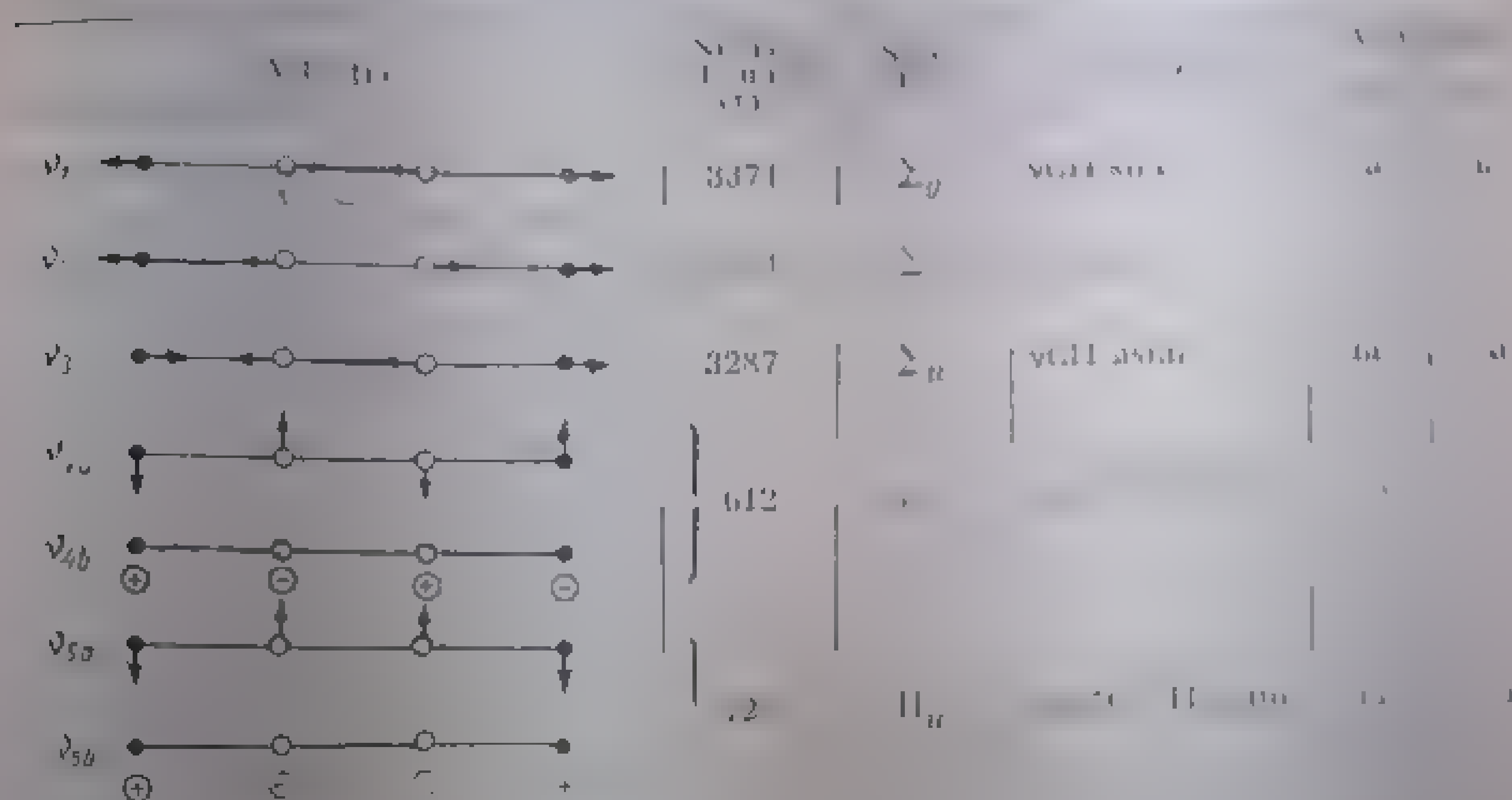


Fig. 1.45. Modurile normale de vibrație ale acetilenei.

$H-F$  (legătura  $H-H$  nu poate fi pusă în evidență decît în Raman, la  $4100\text{ cm}^{-1}$ ). Frecvența scade pe măsură ce greutatea atomică a halogenului crește:  $HCl$  absoarbe la  $2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $HBr$  la  $2650\text{ cm}^{-1}$ , iar  $HI$ , la  $2309\text{ cm}^{-1}$ .

În legăturile  $X-D$ , deplasarea izotopică se datorește exclusiv efectului de masă. Deoarece constantele de forță (structurile electronice) ale legăturilor  $X-H$  și  $X-D$  sînt practic egale (v. p. 51). Din relațiile (1.113) și (1.22) rezultă:

$$\frac{\nu_{X-D}}{\nu_{X-H}} = \sqrt{\frac{2}{2+m}} \quad (1.114)$$

unde  $m$  este greutatea atomică a lui  $X$ . Pentru  $O-D$ ,  $N-D$  și  $C-D$  factorii de deplasare calculați cu relația (1.114) sînt  $\sqrt{1,89}$ ,  $\sqrt{1,87}$ , respectiv  $\sqrt{1,86}$  (aproximativ  $\sqrt{2}$ ). Așa cum s-a arătat (v. p. 98), deplasările observate la substituția cu deuteriu sînt mai mici decît cele așteptate.

În cazul legăturilor  $X-Y$ , în care atât  $X$  cît și  $Y$  sînt atomi grei, creșterea masei reduse duce la o scădere apreciabilă a frecvenței. Legăturile  $C-C$ ,  $C-O$  și  $C-N$  absorb în regiunea de frecvență mijlocie contribuind la aspectul complex al spectrelor de compuși organici între  $700$  și  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Constanta de forță a legăturilor duble,  $X=Y$ , este aproximativ dublă față de cea a legăturilor covalente simple. În consecință, frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor  $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$  și  $N=O$  sînt cuprinse între  $1500$  și  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Structura electronică a legăturilor  $X=Y$  este foarte sensibilă la efecte inductive și de conjugare. Așa cum se arată în partea a treia

a lucrării, mier deplasări de frecvențe caracteristice acestor grupe pot fi interpretate semicantitativ ca modificări ale caracterului de dublă legătură.

În legăturile  $X=Y$ , constanta de forță are o valoare de aproximativ trei ori mai mare decât constanta de forță a legăturii simple  $X-Y$ . Aceasta duce la creșterea frecvenței peste  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Legăturile  $C=C$  și  $C=N$  absorb între  $2000$  și  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Cuplajul legăturilor cu constantă de forță mare este mult mai redus decât în cazul celorlalte legături.

Datorită constantei de forță mult mai mici, vibrațiile de deformare  $X-H$  și  $X-Y$  au frecvențe mult mai joase decât cele de valență. În general, benzile  $\delta CH$  apar în regiunea  $650-1650\text{ cm}^{-1}$ , suprapunându-se cu benzile vibrațiilor de valență  $X-Y$ . În multe cazuri au loc fenomene de rezonanță între vibrațiile  $\nu X-Y$  și  $\delta X-H$  cu frecvențe practic coincidente; acest fapt complica și mai mult interpretarea spectrelor infraroșii în regiunea respectivă, dar duce în același timp la un aspect caracteristic fiecărui compus. Vibrațiile de deformare  $O-H$  au frecvențe cuprinse între  $1200$  și  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Deformațiile  $NH$  apar peste  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

În fig. 1.46 sînt redată limitele aproximative ale principalelor frecvențe caracteristice de grup. Deformațiile  $X-Y$  au loc cu frecvențe foarte scăzute (sub  $500\text{ cm}^{-1}$ ).

Un alt tip de frecvențe caracteristice este datorit vibrațiilor de schelet; de exemplu în cazul benzenului, toți cei șase atomi de carbon contribuie la anumite moduri de vibrație care nu sînt localizate într-o anumită

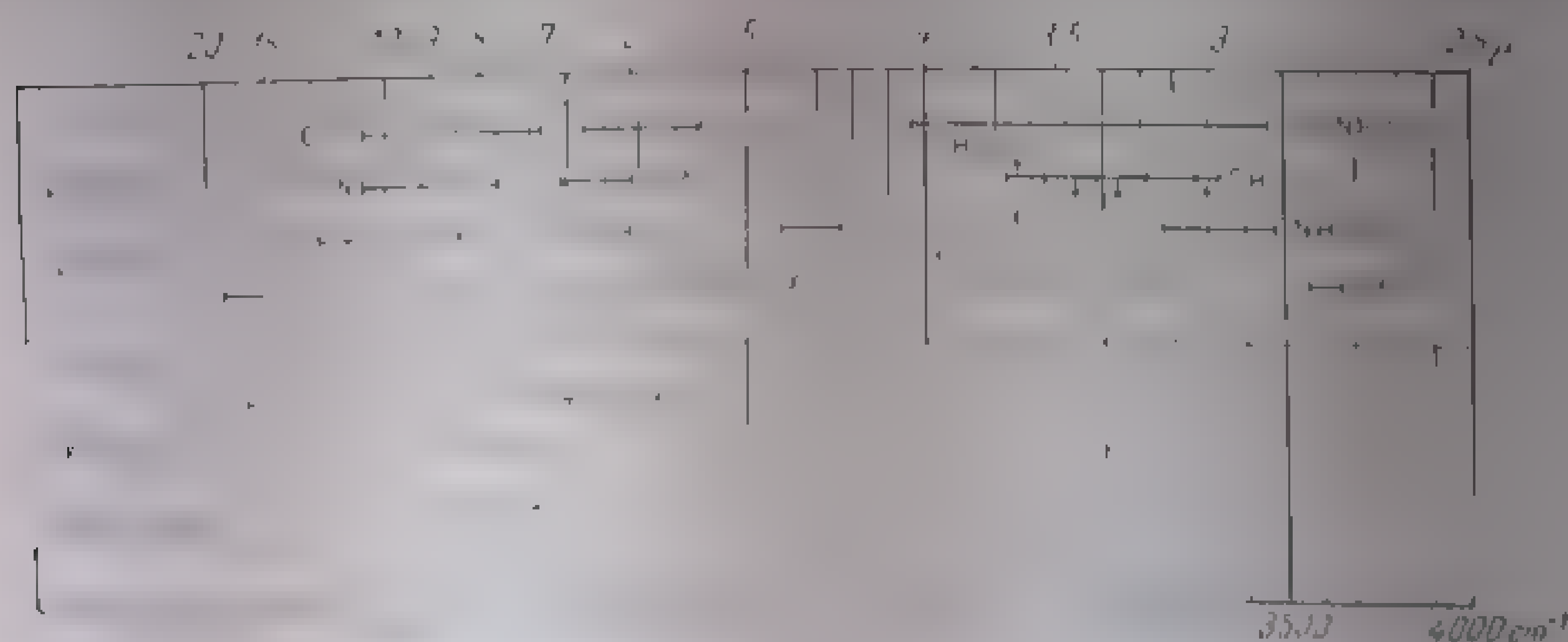


Fig. 1.46. Limitele aproximative ale principalelor frecvențe caracteristice de grup.

legătură, și ele pot fi în nucleu nu moduri esențiale frecvențele de schelet ( $\nu_s$ , acolo). Grupele izopropil, izobutil, *tert*-butil etc. au de asemenea frecvențe caracteristice.

În anexa I se arată mai amănunțit frecvențele caracteristice din principalele clase de compusi organici prezentați în această carte. Se menționează că împărțirea convențională a vibrațiilor în două categorii, de valență și de deformare, foarte utilă în descrierea spectrelor de vibrație ale compuşilor organici, nu este întotdeauna adecvată. În unele cazuri, diferențierea strictă a vibrațiilor

de valență și a celor de deformare este împiedicată de existența cuplajului cu alți atomi din vecinătate. Acesta este în special cazul unor grupări terminale ale cationilor catenelor, care, spre deosebire de grupele terminale, nu pot fi tratate în termenii stricți ai clasificăției *valență-deformație*.

În general, tabelele de benzi prezintă o serie de probleme care pot duce la erori în orientare și interpretare a spectrelor infraroșii. Totuși, în unele cazuri, aceste tabele pot duce de multe ori la concluzii greșite.

## 1. Spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor poliatomice

În moleculele poliatomice (cu mai multe de doi atomi) vibrațiile de valență și de deformare sînt prea apropiate unele de altele pentru a putea fi observate separat, fiind pot fi observate, benzile de rotație-vibrație sînt compuse din linii de rotație care de fapt *anvelopă* structurilor lineare, ramurile  $P$ ,  $Q$  și  $R$ . Ramurile  $P$  și  $R$  corespund diferitelor valori pe care le ia numărul cuantic de vibrație, concomitent cu creșterea sau descreșterea numărului cuantic de rotație (v. spectrele de rotație-vibrație ale moleculelor biatomice la p. 13), iar ramura  $Q$  corespunde variației numărului cuantic de vibrație, fără o modificare concomitentă a numărului cuantic de rotație. Forma și intensitatea ramurilor  $P$ ,  $Q$  și  $R$  este determinată de reguli de selecție bazate pe simetria vibrațiilor și pe raportul momentelor de inerție în jurul celor trei axe principale ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ) ale moleculei. Cu alte cuvinte, conturul benzilor de rotație-vibrație este strîns legat de simetria moleculei.

Spre deosebire de moleculele biatomice, moleculele poliatomice liniare ( $I_A = 0$ ,  $I_B = I_C$ ) pot avea, în afara vibrațiilor de valență, și vibrații de deformare. Vibrațiile de valență, în timpul cărora momentul de tranziție este orientat de-a lungul axei de simetrie a moleculei, se numesc *vibrații paralele*, iar benzile de absorbție corespunzătoare se numesc *benzi paralele*. Aceste benzi se caracterizează prin prezența ramurilor  $P$  și  $R$  și absența ramurii  $Q$  (v. banda  $\nu_3$  din spectrul dioxidului de carbon în fig. 1.17, a), deoarece ca și moleculele biatomice heteronucleare, moleculele poliatomice liniare nu posedă electroni neîmperecheați (v.p. 50) care să provoace apariția unui moment unghiular în jurul axei. Dimpotrivă, *benzile perpendiculare* (corespunzătoare vibrațiilor de deformare în care direcția momentului de tranziție este perpendiculară pe axa de simetrie a moleculei) prezintă și o ramură  $Q$ , asociată cu momentul unghiular datorit mișcărilor nucleelor, perpendicular pe axa de simetrie (v. banda  $\nu_2$  din fig. 1.17, b).

Molecula de metan constituie un exemplu de rotator (giroscop) sferic ( $I_A = I_B = I_C$ ). Singura specie de vibrații active în infraroșu (v. tabela 1.11, grupa punctuală  $T_d$ ) este specia  $F_2$  din care face parte vibrația de valență  $\nu_3$  ( $3020,3 \text{ cm}^{-1}$ ) și vibrația de deformare  $\nu_4$  ( $1306,2 \text{ cm}^{-1}$ ). Benzile de rotație-vibrație ale rotatorului sferic au o structură asemănătoare cu a benzilor perpendiculare ale moleculelor liniare. În fig. 1.17, c este redată banda de rotație-vibrație  $\nu_4$  a metanului.

Moleculele de benzen și clorură de metil constituie exemple de *rotator simetric* ( $I_A \neq I_B = I_C$ ). Dacă cele două momente de inerție egale între ele sînt

mai mic decât al treilea, molecula se numește *rotator simetric aplatisat*; acesta este cazul benzenului. Dacă cele două momente de inerție egale între ele sînt mai mari decât al treilea, rotatorul este *alungit*. Acesta este cazul clorurii de metil.

Cînd variația momentului electric are loc de-a lungul axei de simetrie principale, vibrația și banda de absorbție corespunzătoare sînt *paralele*. Cînd

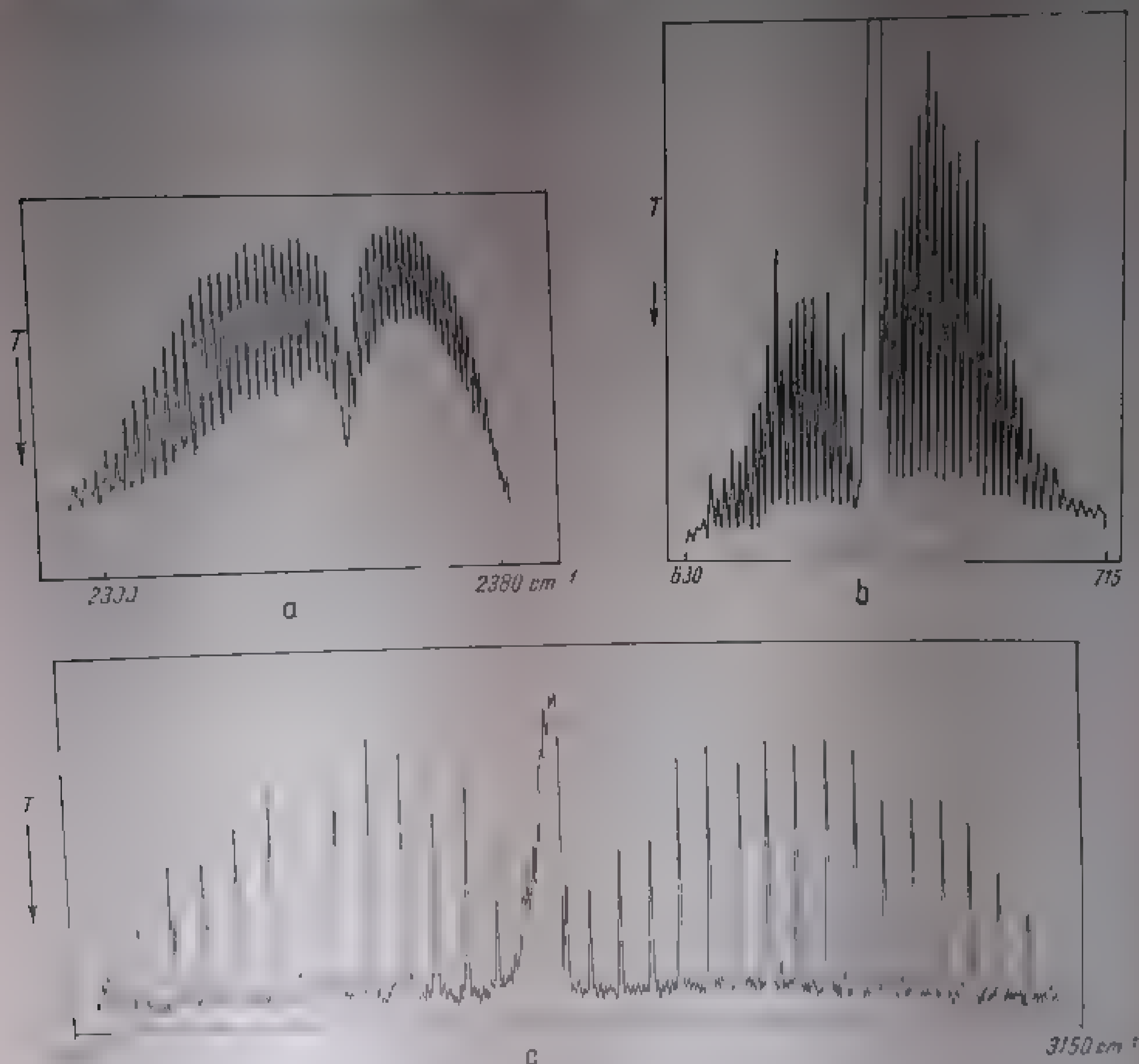


Fig. 1.47. Spectre de rotație-vibrație.

a) benzol, b) clorură de metil, c) clorură de metil. Banda de  $\nu$  perpendiculară pe axa de simetrie, c) clorură de metil, c) clorură de metil.

momentul de inerție este orientat perpendicular pe această axă, vibrația și banda de absorbție corespunzătoare sînt *perpendiculare*.

În cazul rotatorului simetric sînt posibile și benzi *hibride*, care au pe de o parte un caracter *paralel*, iar pe de altă, un caracter *perpendicular*. În funcție de regulile de selecție care se aplică, pot să apară o serie de sub-benzi notate cu  $PP$ ,  $PQ$ ,  $PR$ ,  $QP$ ,  $QQ$ ,  $QR$ ,  $RP$ ,  $RQ$ ,  $RR$ . În cazul în



care se pot obține, anvelopele benzilor sînt complicate. În linii mari, banda paralelă a unui rotator simetric alungit este asemănătoare cu banda perpendiculară a unei molecule liniare. În benzile perpendiculare seriile de linii  $Q_P$ ,  $Q_Q$  și  $Q_R$  nerezolvate pot să apară ca benzi mai intense decît liniile învecinate.

Cele mai multe molecule constituie modele *asimetrici* ( $I_A \neq I_B \neq I_C$ ). Benzile observate pot fi de trei tipuri: *A*, *B* sau *C*, în funcție de orientarea momentului de tranziție de-a lungul axei moleculare, de-a lungul celei mai mici, medii, respectiv celei mai mari. Mai mult ca atât, în cazul tip *C* molecule, în acest caz există posibilitatea apariției benzilor *L* și *P*.

În general, în chimia organică nu se pune problema studiului structurilor fine de rotație-vibrație; astfel ca unii autori (de exemplu, Haken, 1962) au avut însă o importanță deosebită în stabilirea caracteristicilor caracteristice de grup.

### 5. Vibrații moleculare în lichide și solide

Trecerea de la starea gazoasă la starea lichidă duce la modificări importante ale spectrelor infraroșu, datorite ciocnirilor și interacțiunilor moleculare a căror manifestare este cu atît mai puternică, cu cît distanța dintre molecule este mai mică. Primul aspect al acestor modificări îl constituie dispariția structurii de rotație a benzilor de vibrație. De exemplu, în cazul acidului clorhidric (fig. 1.48), creșterea presiunii este însoțită întîi de lărgirea și suprapunerea progresivă a liniilor din structura fină. La 45 At nu se mai poate observa decît conturul ramurilor *P* și *R*, iar dincolo de punctul critic cele două ramuri se disting din ce în ce mai greu. În fază lichidă, la  $-45^\circ\text{C}$ , nu se mai înregistrează decît o singură bandă a cărei absorbție maximă este situată la o frecvență puțin mai scăzută decît originea benzii de rotație-vibrație ( $\nu_0$ ) a gazului la presiune normală. Aceasta demonstrează că molecula de  $\text{HCl}$  în fază lichidă este lipsită de stări de rotație cuantificate. Cu foarte rari excepții (de ex.  $\text{H}_2$ ), această observație este valabilă pentru toate moleculele în stare lichidă. În unele cazuri s-a observat structura de rotație a unor benzi de vibrație în spectrele unor soluții (de exemplu amoniac în apă și apă în tetraclorură de carbon). În stare solidă (tot cu excepția hidrogenului) nu s-a putut pune în evidență (pe cale spectroscopică) rotația cuantificată a moleculelor.

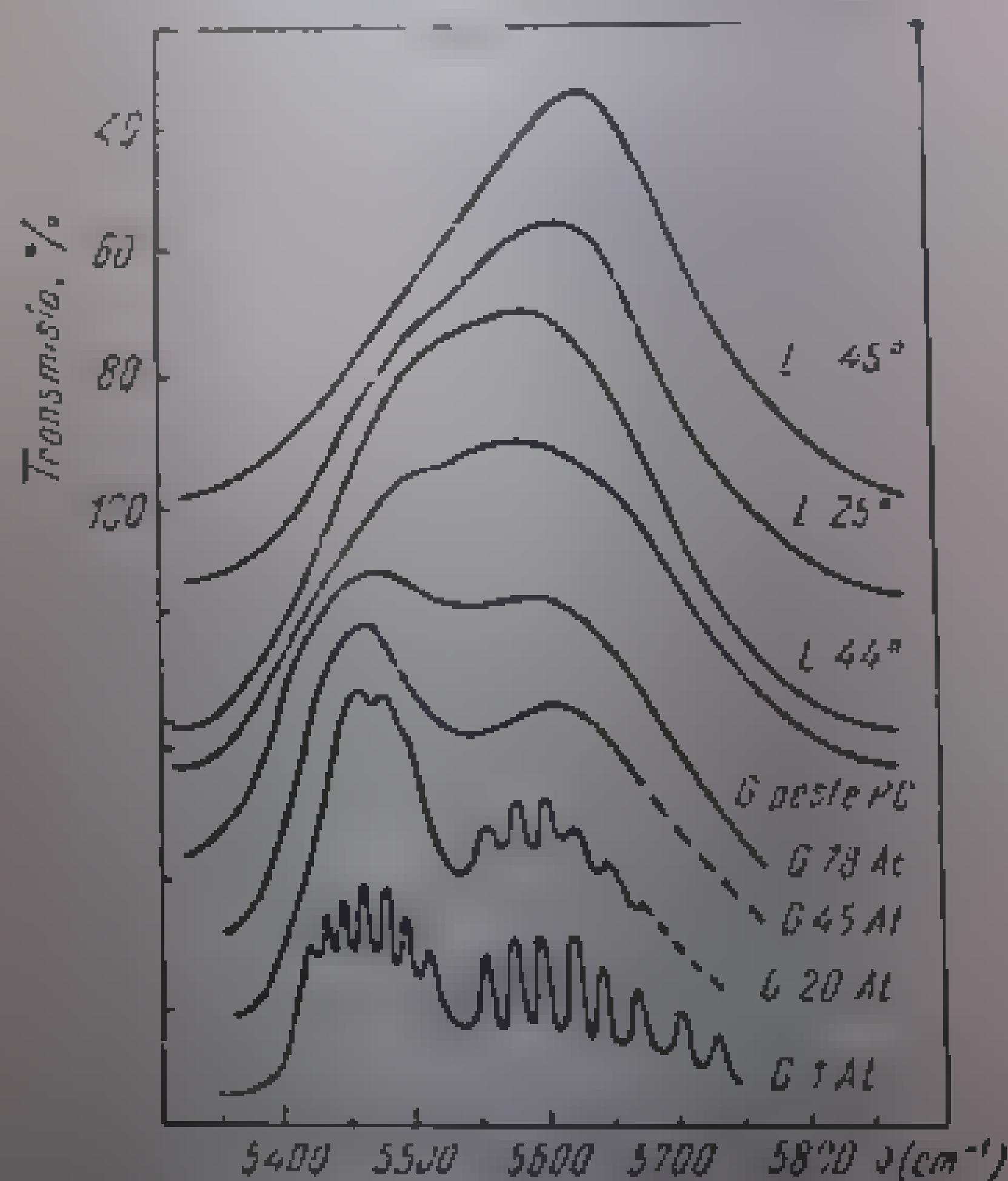


Fig. 1.48. Banda primei armonice a acidului clorhidric în stare gazoasă (G) și lichidă (L) la diferite presiuni și temperaturi [1 b].



8. See, H. R. U. S. M., o. i. P., Das ultrarote Spektrum (Struktur der Materie, vol. X), Berlin, Springer, 1955.
9. See, H., Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme, I. Tabellen, II. Text, Berlin, Springer, 1951.
10. Lindell-Bornstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 15. Aufl., Berlin, V. de Gruyter, 1951.
11. Pauling, L. and Wilson, E. B., Introduction to quantum mechanics, New York, McGraw-Hill, 1935.
12. Blohînşey, D. I., Bazele mecanicii cuantice (Grundlagen der Quantenmechanik), 1951.
13. Spolski, E. V., Fizika atomleă (Grundlagen der Atomphysik), 1951.
14. Kauzmann, W., Quantum chemistry, An introduction, New York, Wiley, 1957.
15. Streitwieser, A., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, New York, John Wiley & Sons Inc., 1962.
16. Barnes, R. B., Gore, C. R., Liddle, C. and Williams, V. Z., Infrared spectroscopy, Industrial applications and Bibliography, New York, Wiley, 1955.
17. Dobriner, K., Katzenellenbogen, E. R. and Jones, R. N., Infrared absorption spectra of steroids, an Atlas, New York, 1949.
18. Randall, H. M., Fowler, R. G., Fuson, N. and Dangle, J. R., Infrared determination of organic structure, New York, D. van Nostrand Co. Inc., 1949.
19. Mellon, M. G., Analytical absorption Spectroscopy, New York, John Wiley & Sons Inc., 1950.
20. Miller, F. A., Applications of infrared and ultraviolet spectra to Organic Chemistry, in Gilman, H., editor, Organic Chemistry, vol. III, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1953.
21. Hoyer, H., Infrarot-Spektroskopie, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Physikalische Methoden, Teil 2, Stuttgart, Georg Thieme, 1955, p. 791-901.
22. Volkenstein, M. V., Stroenie i fizicheskie svoistva molekul, Moscow, Izd. A. N. U. R. S. S., 1955. Teil 1, Grundlagen der Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle, Leipzig, B. G. Teubner, 1960.
23. Gore, R. C. and Waight, L. N., Infrared light absorption, in Brande, J. A. and Nachod, P. C., editors, Determination of organic structures by physical methods, vol. I, New York, Academic Press, 1957, p. 105-228.
24. Dincau, A. B. I., Infrared and Raman Spectra Theory, in Weissberger, A., Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Chemical applications of Spectroscopy, New York, Interscience, 1957, p. 187-245.
25. Himmelf, D., Die Identifizierung von Kunststoff und Lackrohstoffen und daraus hergestellter Erzeugnisse, München, 1957.
26. Slaab, H., Einführung in die theoretische Organische Chemie, Weinheim, Verlag Chemie, 1959.
27. Mecke, R., Wissenschaftliche Veröffentlichungen, 1937-1950, Institut für physikalische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg im Breisgau, 1950.
28. Cotton, F. A., The infrared spectra of transitional metal complexes, in Lewis, J. and Wilkins, R. G., editors, Modern Coordination chemistry, New York, Interscience, 1960.
29. Gross, A. D., Introduction to practical Infrared spectroscopy, London, Butterworth, 1960.
30. Thompson, H. W. (editor), Advances in Spectroscopy, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1961.
31. Barchevitz, M. P., Spectroscopie infrarouge, Paris, Gauthier-Villars, 1961.
32. Bak, B., Elementary introduction to molecular spectroscopy, New York, John Wiley & Sons, Inc., 1962.



# APARATE ȘI METODE FOLOSITE ÎN SPECTROFOTOMETRIA ÎN INFRAROȘI

## CAPITOLUL 1

### CONSTRUCȚIA ȘI CARACTERISTICILE SPECTROFOTOMETRULUI

Principiul de construcție al aparatelor moderne de analiză în infraroșu este practic același cu al primului "spectrometru" montat de Herschel în experiența sa din anul 1800 (fig. 11.1): un corp solid incandescent, sursa 1, emite un spectru continuu de radiații infraroșii; acestea sînt dispersate într-un monocromator 3 al cărui element principal este o prismă sau o rețea de difracție. Proba de analizat 2 poate fi așezată înaintea fantei de intrare sau după fanta de ieșire a monocromatorului. Radiațiile sînt detectate cu ajutorul unui receptor termic 4. Curentul electric care se formează în receptor, proporțional cu intensitatea radiației detectate, servește după amplificare la înregistrarea, pe diferite căi, a raportului dintre *puterea radiantă*  $P$  a radiațiilor transmise (care au străbătut proba) și *puterea radiantă*  $P_0$  a radiațiilor incidente<sup>1</sup>. Acest raport constituie *transmisia* probei la lungimea de undă dată:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (11.1)$$

Majoritatea aparatelor moderne înregistrează transmisia în procente:

$$\%T = 100 \cdot \frac{P}{P_0} \quad (11.2)$$

în funcție de lungimea de undă sau de numărul de undă.

*Absorbția* radiațiilor, dată de relația:

$$Abs = \frac{P_0 - P}{P_0} \quad (11.3)$$

<sup>1</sup> Puterea radiantă (denumită uneori *flux radiant*) este energia transportată de un fascicul de radiații în unitatea de timp. Puterea radiantă se exprimă în wați (joule pe secundă) sau ergi pe secundă. În definițiile fotometrice este mai corect să se utilizeze termenul *putere radiantă* decât *intensitate radiantă*. Aceasta din urmă este puterea radiantă emisă în unitatea de unghi solid, într-o direcție dată.

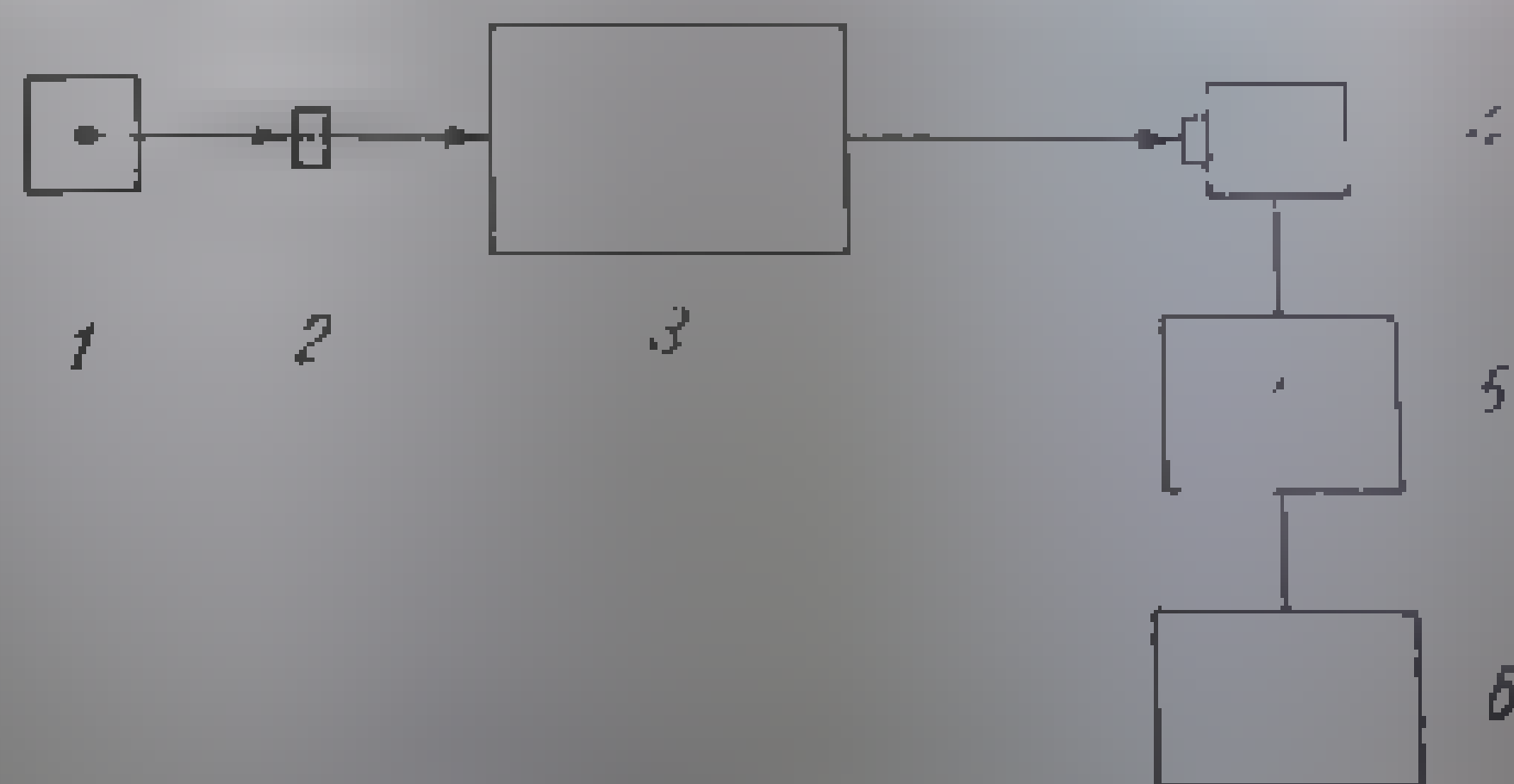


Fig. 11.1. Schema de principiu a unui spectrofotometru în infraroșu:

1 - sursă; 2 - probă; 3 - monocromator; 4 - receptor termic; 5 - amplificator; 6 - înregistrator

poate fi de asemenea exprimată în procente:

$$a, Abs = 100 \frac{P_0 - P}{P_0}. \quad (11.4)$$

Din relațiile (11.1) și (11.3) rezultă:

$$Abs = 1 - T = 1. \quad (11.5)$$

Unele aparate redau direct *absorbanța* în funcție de lungimea de undă sau de numărul de undă (v. definiții și măsurări fotometrice la p. 137). *Absorbanța*  $A$  denumită și *densitate optică* (D.O.) sau *extincție* ( $E$ ) este logaritmul inversului transmisiei:

$$A = D.O. = E = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{P_0}{P}. \quad (11.6)$$

Reprezentarea grafică a transmisiei, absorbției sau absorbanței în funcție de lungime de undă, de număr de undă sau de frecvență se numește în mod curent *spectru infraroșu* al probei cercetate (v. reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii la p. 140).

În funcție de modul în care se măsoară raportul  $P/P_0$  există două tipuri principale de spectrofotometre IR: aparate cu un singur fascicul și aparate cu două fascicule.

### 1. Aparat cu un singur fascicul

Schema din fig. 11.1 reprezintă un aparat cu un singur fascicul. Pentru determinarea raportului  $T$  sînt necesare două măsurări consecutive: prima măsurare  $P_0$  se efectuează fără substanța de analizat, iar cea de a doua se efectuează după introducerea probei în calea fasciculului. Raportul  $P/P_0$  se determină apoi din lungimea de undă în parte. Este evident că ambele măsurări sînt sensibile la efectele variației condițiilor, cu alte cuvinte, emisiile surselor, stabilitatea curentului de amplificare și chiar compoziția aerului atmosferic pot prezenta variații. De asemenea, receptorul și amplificatorul sînt sensibili la variații ale lui. Întrucît este o lungime de transformare, datorită faptului că diferența de intensitate se realizează și durata de obținere a unui spectru este mare, măsurările cu un singur fascicul sînt din ce în ce mai puțin utilizate.

### Aparate cu două fascicule

Mult mai practice sînt aparatele cu ajutorul cărora se pot măsura aproape corect raportul  $P/P_0$  măsurîndu-se la probă și referință (probă martor), obținîndu-se direct raportul  $P/P_0$ . Într-un astfel de aparat, radiațiile emise de sursă sînt împărțite în două fascicule identice care traversează în același timp proba și referința; cu ajutorul unui dispozitiv de *modulație*, energiile celor două fascicule sînt măsurate alternativ, la intervale foarte scurte (de ordinul milisecundelor). După modul în care se obține raportul  $P/P_0$ , se disting două tipuri de aparate cu două fascicule, descrise în continuare.



a. Spectrofotometrul automat cu nul optic. Pentru descrierea pe scurt a modului de funcționare a acestui aparat, vezi figura 11.2. Spectrofotometrul UR 10 (Carl Zeiss Jena) este compus din următoarele elemente:

Radiațiile emise de sursa 1 sunt împărțite în două fascicule, una prin oglinzi plane și concave (v. schema optică la p. 112) și cealaltă prin o oglindă concavă. Căminul dintre acestea străbate proba de cercetat care se află în cuva 2, iar cealaltă, cuva de referință 3. Fasciculele sunt reunite în planul unei oglinzi-sector 4 (vezi fig. 11.3) care se rotește cu o viteză de 5 rot/s. În funcție de poziția oglinzii-sector 4, cele două fascicule ajung alternativ în monocromatorul 5 unde prin intermediul unei prisme 6 sunt descompuse în radiațiile monocromatice (v. p. 126) care le alcătuiesc. Radiațiile monocromatice de o anumită lungime de undă, selectate prin fanta de ieșire, sunt recepționate de un termocuplu (termoelement) 6 în care se produce o forță electromotoare proporțională cu energia radiațiilor. Dacă această energie este diferită în cele două fascicule (datorită absorbției mai mari sau mai mici a probei), forța electromotoare variază ritmic în raport cu poziția oglinzii-sector. Se produce astfel un curent alternativ a cărui mărime și fază depind de diferența de energie dintre cele două fascicule. După o posibilă amplificare în amplificatorul 7, în funcție de faza detectată prin sistemul de contacte 8, curentul electric acționează un servomotor 9 care împinge sau retrage din dreptul fasciculului de referință o diafragmă 10 în formă de pieptene (v. fig. 11.4) pînă în momentul egalării energiilor celor două fascicule (nul optic sau compensare). Aceasta are drept consecință anularea curentului alternativ din circuitul termoelementului și oprirea motorului. Poziția diafragmei 10 corespunde în acest caz transmisiei  $T$  a substanței cercetate la radiația cu frecvență selecționată în monocromator. Cuplată mecanic cu diafragma 10, penița 11 înregistrează grafic, în procent, transmisia probei. O oglindă plană mobilă, așezată în spatele prismei (v. oglinda Littrow la p. 126) deplasează automat spectrul astfel încît prin fanta de ieșire a monocromatorului sînt selecționate succesiv radiații monocromatice în ordinea crescîndă a numerelor de undă. Înregistratorul 12 înscrie



Fig. 11.2. Schema de principiu a unui spectrofotometru automat cu nul optic (UR 10, Carl Zeiss Jena).

<sup>1</sup> Cu o frecvență de 10 Hz, deoarece oglinda-sector are două sectoare „pline”, reflectate, și două sectoare „goale”. Sectoarele „pline” reflectă de 10 ori pe secundă fasciculul probei spre monocromator, blocînd în același timp diamul fasciculului de referință. La fel, la rândul lor, sectoarele „goale” lasă fasciculul de referință să treacă spre monocromator (tot de 10 ori pe secundă) în timp ce fasciculul probei iese din sistemul optic prin aceste sectoare.

curba transmisiei substanței în funcție de frecvență (deplasarea hîrtiei este cuplată cu mișcarea oglinzii Littrow).

În dispozitivul cu nul optic nu este necesară o emisie constantă a sursei și nici o amplificarea linia. Calitatea înregistrării fotometrice depinde în cea mai mare

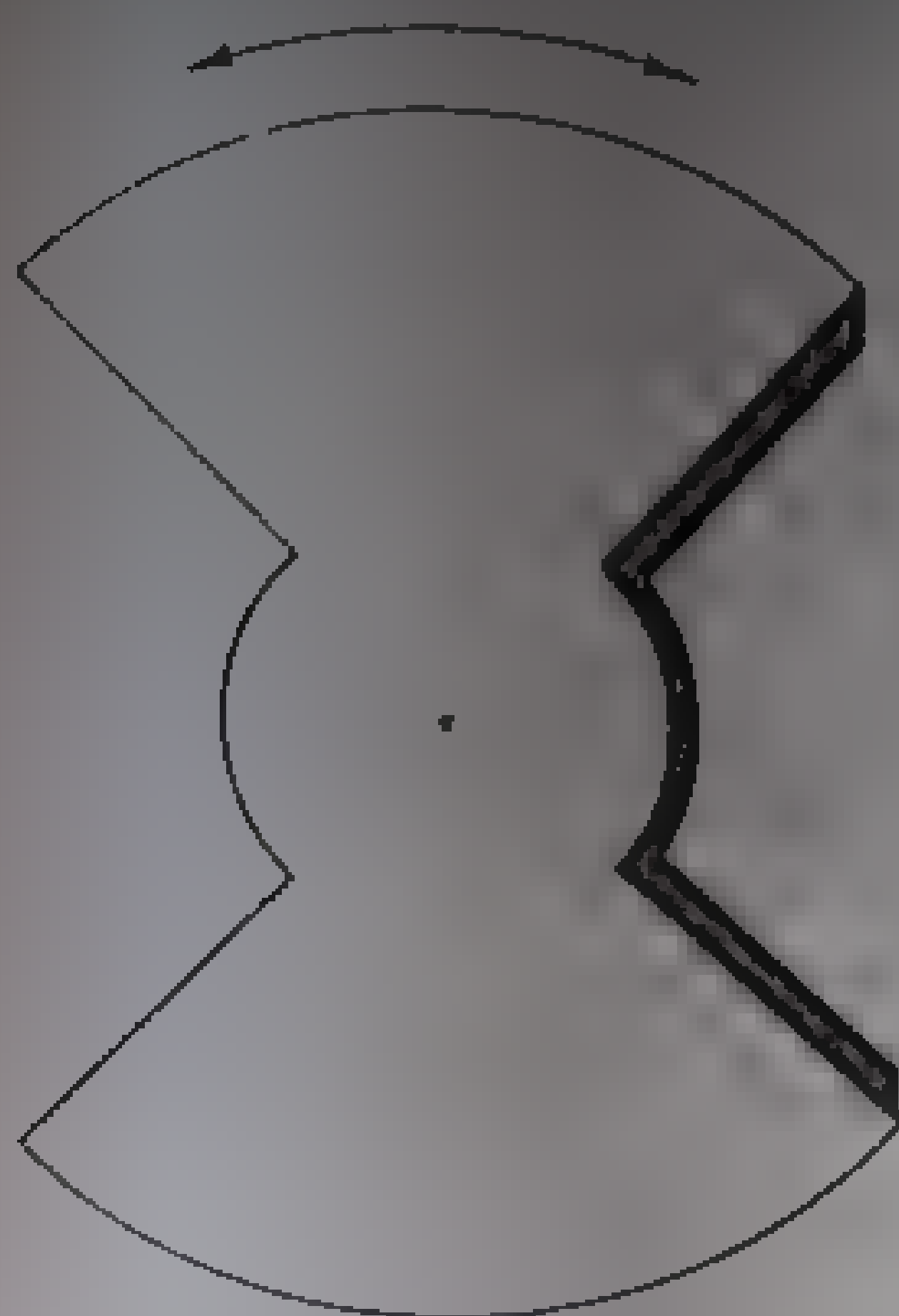


Fig. 11. 3. Oglindă-sector.



Fig. 11. 4. Diafragmă de măsură.

măsură de abaterile de la linaritate ale transmisiei diafragmei de compensație.

b. **Spectrofotometrul automat cu nul electronic.** Acest aparat este astfel construit încît semnalele produse de cele două fascicule sînt comparate elec-

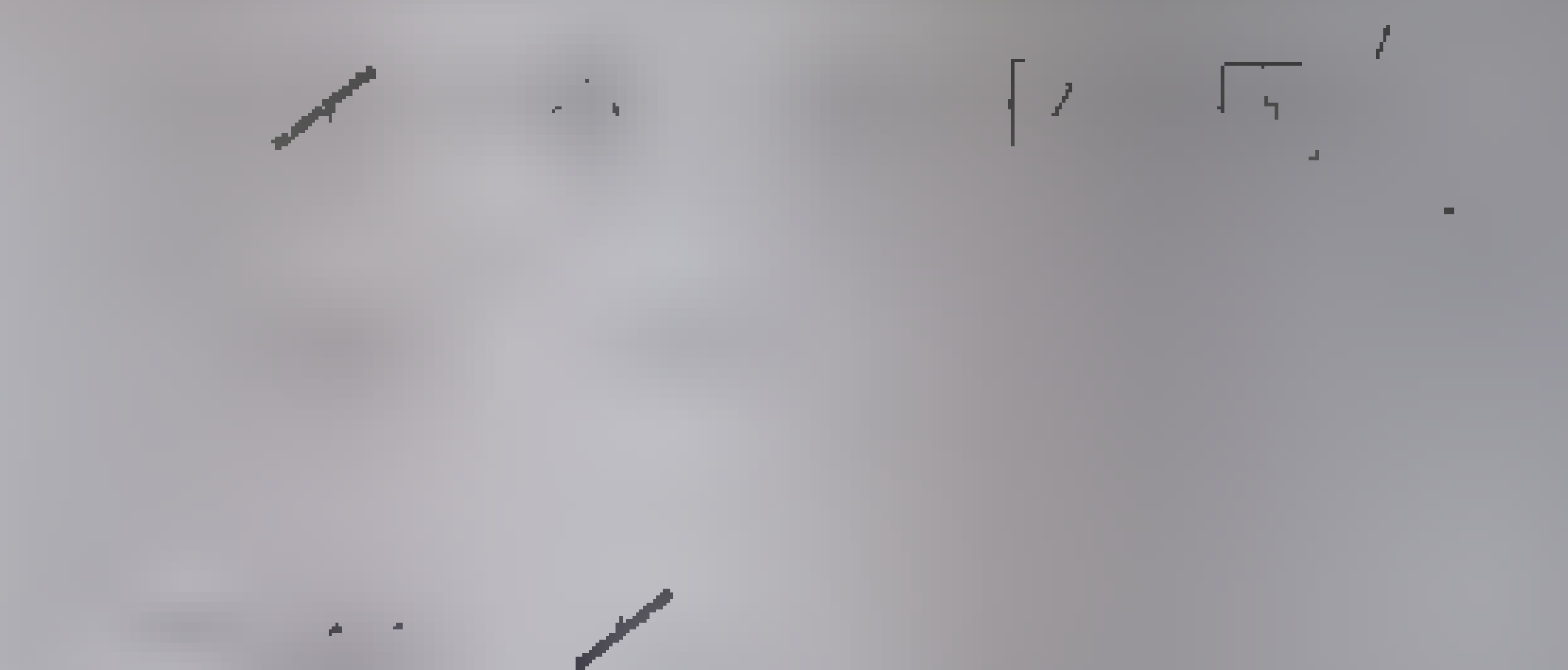


Fig. 11. 5. Schema de principiu a unui spectrofotometru care măsoară electronic raportul  $P/P_0$ .  
1 — sursă; 2 — fante; 2a — oglinzi-sector; 3, 3a — oglinzi plane;  
4 — priză de referință; 6 — monocromator; 7 — detector;  
8 — înregistrator.

tronic. Semnalul de referință ( $P_0$ ) poate fi menținut la o valoare constantă cu ajutorul unui sistem fotoelectric care, prin intermediul unui servomotor, determină deschiderea corespunzătoare a fantelor. În acest caz,  $P$  este propor-

țional cu  $T$  și poate fi înregistrat direct. Semnalele  $P$  și  $P_0$  pot fi de asemenea amplificate separat și introduse într-un înregistrator al cărui dispozitiv electronic redă direct raportul  $P/P_0$  (*ratio-recording spectrometer*, fig. II.5). Într-un spectrofotometru cu cel electronic este necesar ca receptorul și amplificatorul să lucreze linar, ceea ce în cazul aparatelor cu cel electronic este asigurată de o emisie constantă a sursei.

Una dintre caracteristicile importante ale aparatelor cu două fascicule constă în faptul că existența unor absorbții egale în cuva probei și în cuva de referință nu modifică poziția pe scara de măsurare a absorbției. Dacă există o diferență de energie între cele două cuve, datorită diferenței de temperatură se lucrează cu soluții, absorbția dizolvantului este aceeași în ambele cuve. Dacă se lucrează cu substanțe solide, absorbția se măsoară prin introducerea acestuia, în straturi identice, atât în cuva probei, cât și în cuva de referință. Bineînțeles, trebuie îndeplinită condiția ca absorbția să fie mică, astfel încât solvantul să nu absoarbă prea intens în regiunea respectivă deoarece, în caz contrar, după traversarea celor două cuve, energia radiațiilor este insuficientă pentru a pune în mișcare prin intermediul detectorului și amplificatorului, servomotorul înregistratorului.

### 3. Elementele componente ale unui spectrofotometru în infraroșu

Aparatele moderne de spectroscopie în infraroșu se caracterizează printr-o mare precizie, sensibilitate și reproducibilitate. Atingerea unui asemenea grad de perfecțiune a fost posibilă numai datorită utilizării complexe a celor mai recente realizări în domeniul opticii, electronicii și automatizării. Prevăzute cu instalații proprii de climatizare, cu sisteme de acționare și protecție automată aceste aparate fac ca obținerea unui spectru să fie accesibilă unei categorii largi de cercetători. Pentru alegerea și folosirea unui spectrofotometru este necesară cunoașterea principalelor caracteristici ale aparatului. Acestea vor fi redată pe scurt în cele ce urmează, o dată cu descrierea principalelor părți componente.

a. **Surse de radiații.** Este evident că pentru determinarea prin absorbție a frecvențelor de vibrație și de rotație moleculară este necesară iradierea substanței respective cu radiații având toate frecvențele posibile în domeniul infraroșu. Cu alte cuvinte, sursa de radiații trebuie să emită un spectru continuu și de intensitate suficientă în tot domeniul de frecvențe corespunzătoare vibrațiilor și rotațiilor moleculare. Sursa ideală în acest sens ar fi corpul negru, a cărui putere de emisie  $e_n$  este, comparativ cu orice altă sursă la aceeași temperatură, maximă, la orice lungime de undă<sup>1</sup>. În natură nu există un corp capabil să egaleze proprietățile corpului negru. Pentru măsurări de mare precizie (mai ales pentru etalonări) se folosește radiația termică a unor corpuri a căror natură și construcție le apropie de corpul negru. Materialele cele mai potrivite pentru acest scop sînt metalele bune conducătoare de căldură, carbunele și unele materiale ceramice. Corpurile respective se prezintă sub forma

<sup>1</sup> Se definește aici ca putere de emisie a unei surse de radiații pentru o lungime de undă și o temperatură dată, energia emisă într-o secundă de unitatea de suprafață radiantă ( $1 \text{ cm}^2$ ) într-un unghi solid  $\pi$ .

Puterea totală de emisie  $E$  a sursei este energia emisă la toate lungimile de undă și raportată de asemenea la unitatea de timp și de suprafață radiantă.

unor cavități sferice sau cilindrice închuse în blocuri care asigură menținerea unei temperaturi constante. Pereții acestor cavități sînt înveliți cu oxizi sau amestecuri de oxizi de metale (Cu, Cr, Ni, Co). Cavitățile comunică cu exteriorul prin deschideri mici, cu secțiune circulară, prin care trece radiația respectivă. Puterea de emisie  $e$  a unor astfel de corpuri la diferite temperaturi se apropie de puterea de emisie  $e_n$  a corpului negru la aceleași temperaturi ( $e \rightarrow e_n$ ).

Corpurile negre artificiale nu pot servi ca surse de radiații în spectroscopie, deoarece ele nu pot fi folosite la măsurări de lungă durată. În practică se folosesc corpuri solide încălzite la incandescență cu ajutorul curentului electric<sup>1</sup>. Deoarece puterea totală de emisie a acestora este cu atât mai mare cu cît temperatura lor este mai mare, se electuează o încălzire la o temperatură cît mai înaltă. Pe de altă parte, durata de funcționare a sursei scade pe măsură ce temperatura crește; în practică se efectuează încălziri relativ intense atît pentru a se evita uzura sursei cît și pentru a micșora posibilitatea formării *radiațiilor parazite* (v. mai departe). Un rol important în procesul de radiație al solidelor incandescente îl are de asemenea compoziția lor chimică și starea suprafeței radiante.

În general, pe măsură ce temperatura sursei crește, maximum de emisie se deplasează spre lungimi de undă mici (de la roșu închis, la temperaturi mai joase, culoarea sursei tinde către alb, la temperaturi înalte)<sup>2</sup>. Emisia puternică a sursei în domeniul lungimilor de undă mici stînjenește măsurările în domeniul lungimilor de undă mai mari, din cauza radiațiilor parazite (de lungimi de undă mici) care ajung, prin difuziune în monocromator, la fanta de reșec, o dată cu radiația selectată prin dispersie. Cauza principală a difuziunii luminii o constituie neregulăritățile suprafețelor reflectante, neomogenitatea suprafeței și, mai ales, existența inevitabilă a particulelor de praf în monocromator.

Toate sursele de infraroșu emit radiații parțial polarizate; gradul de polarizare este maxim la un unghi de emisie față de normala la suprafața emisivă tînde către 90°.

În continuare vom face o scurtă descriere a principalelor surse folosite pentru producerea radiațiilor în infraroșu.

**Lampa Nernst.** Una dintre sursele de radiații cel mai des folosite în infraroșu este lampa Nernst. Aceasta este o vergea cu lungimea de aproximativ 3 cm și diametru de 0,5 mm, compusă dintr-un amestec de oxid de ceriu (CeO<sub>2</sub>) cu adăugarea unei cantități mici de oxid de niobiu (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). La rece, această vergea are o rezistență electrică foarte mare; ea devine suficient de bună conducătoare de electricitate la circa 200°C și poate fi încălzită mai departe cu ajutorul curentului electric, aplicat la capete cu ajutorul unor fire de platină. Lampa Nernst se preîncălzește cu ajutorul unor rezistențe de platină înfășurate pe

<sup>1</sup> Lăcățele incandescente sunt folosite în spectroscopia cu spectru continuu, dar din cauza faptului că ele emit radiații în infraroșu și în vizibil, ele nu pot fi folosite în spectroscopia cu spectru discontinuu. Dacă se privește gazele, se știe că acestea emit spectre discrete.

<sup>2</sup> Maximumul se deplasează spre lungimi de undă mai mari în cazul corpului negru:  $\lambda_{max} T = \text{const.}$

doi suporturi de material ceramic, așezate de o parte și de alta în apropierea sursei. Mai rar utilizată este preîncălzirea cu o mică flacără de gaz.

Pentru încălzire se folosește un curent alternativ sau continuu de 100 V și intensitatea de 0,3–1 A. Emisia lampii Nernst este în jur de  $0,160^{\circ}$  din emisia corpului negru în  $12,5 \mu$  la aceeași temperatură. La variații de tensiune și la schimbări ale temperaturii mediului au loc variații mari ale energiei emise. Din această cauză, sursa trebuie alimentată prin intermediul unui stabilizator de tensiune și trebuie așezată într-o carcasă de protecție. În domeniul 1–6  $\mu$ , lampa Nernst emite selectiv; ea se comportă ca un corp cenușiu<sup>1</sup> abia dincolo de 7  $\mu$ . Selectivitatea emisiei în domeniul undelor scurte depinde considerabil de poziția și de forma sursei, cum și de temperatura acesteia. În fig. 11.6,a se reprezintă puterea de emisie a unei lampi Nernst la 1700°K la diferite lungimi de undă, iar în fig. 11.6,c se ilustrează variația puterii totale de emisie a sursei în funcție de temperatură.

Temperatura normală de lucru este 1700°K; ea poate fi ridicată în scopul îmbunătățirii emisiei la frecvențe mari; însă, în acest caz, durata de funcționare se micșorează.

Din cele arătate rezultă unele dezavantaje pe care le prezintă lampa Nernst. La acestea se adaugă fragilitatea materialului care se sparge ușor, mai ales la aplicarea unor forțe de forfecare, ceea ce provoacă dificultăți la obținerea unei poziții stabile în sistemul optic al aparatului; chiar dacă vergeaua nu se sparge, ea se îndoaie la încălzire făcând dificil reglajul optic. În special la spectrofotometrele cu două fascicule unde este necesar să se folosească, pe cât posibil, pentru obținerea ambelor fascicule, aceeași suprafață a sursei. În sfârșit, faptul că temperatura vergelei nu poate fi mai înaltă decât 2000 K și durata de funcționare este relativ mică, chiar la temperaturi mai joase, constituie alte dezavantaje care justifică încercările de înlocuire a acestui tip de sursă.

<sup>1</sup> Se numește corp cenușiu, sursa a cărei emisie radiantă este proporțională, pentru orice radiație monocromatică, cu emisia corpului negru care are aceeași temperatură.

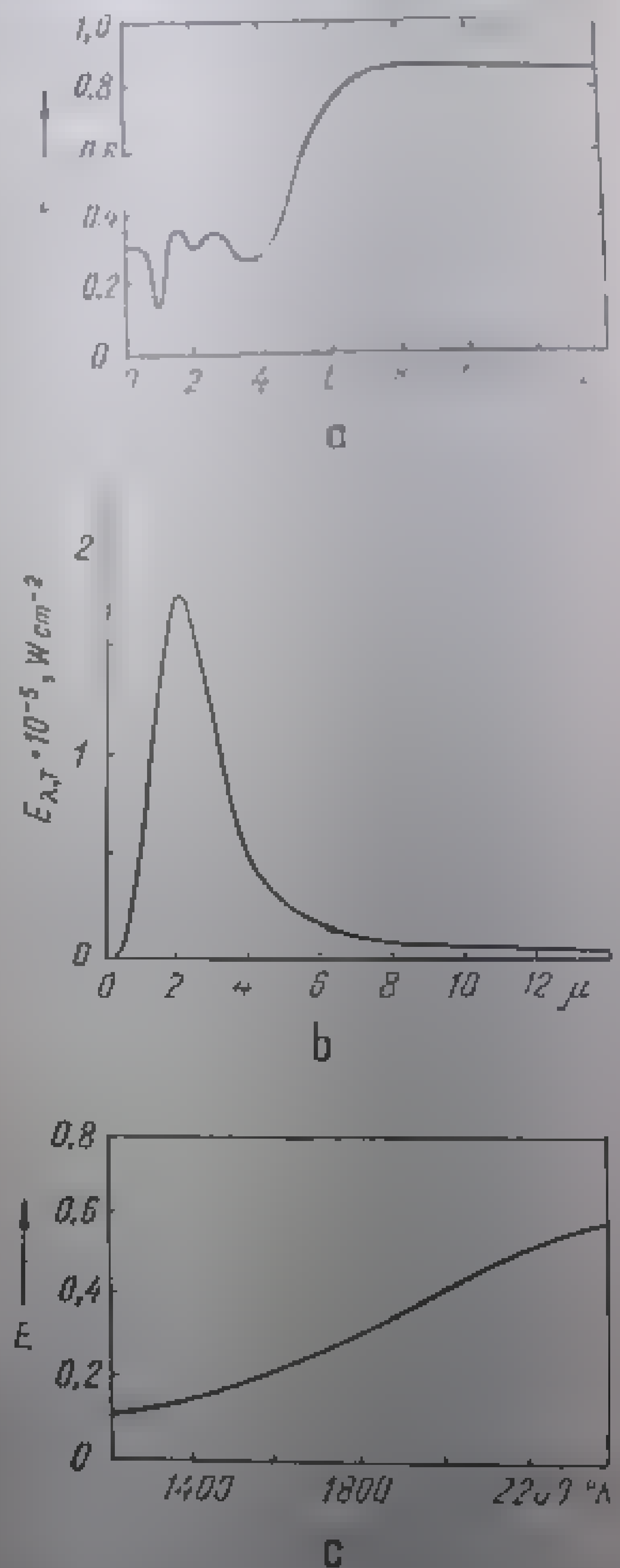


Fig. 11. 6. Puterea de emisie a unei lampi Nernst, raportată la emisia corpului negru

a - puterea de emisie a lampii la 1700°K; b - distribuția spectrală a intensității radiațiilor emise de corpul negru la aceeași temperatură; c - puterea de emisie totală a lampii Nernst, în funcție de temperatură

2. *Sursa Globar*. Vergeaua de carbură de siliciu, cunoscută sub denumirea americană *Globar* și sub denumirea germană *Silit*, are aspectul redat în fig. 11.7. Partea centrală, avînd o lungime de cîțiva centimetri și un diametru de 6-8 mm, constituie zona incandescentă propriu-zisă, emițătoare de radiații. Ambele capete ale vergelei sînt îngroșate și metalizate în scopul



Fig. 11. 7. Sursa Globar (UR 10, Carl Zeiss — Jena).

măririi conductibilității electrice. În acest fel este asigurat atât un contact electric satisfăcător al capetelor cu sursa de alimentare cît și menținerea lor la o temperatură relativ scăzută (200-300° C). Vergeaua de siliciu avînd și la rece o conductibilitate electrică satisfăcătoare, preîncălzirea nu mai este necesară; temperaturile de funcționare, cuprinse între 1500 și 1700°K, se obțin cu ajutorul unui

curent continuu de joasă tensiune (circa 10 V) la un amperaj mare (12-14A). Din cauza dilatării produse de variațiile mari de temperatură la care este supusă sursa, trebuie ca dispozitivul de fixare să fie elastic cel puțin la unul din capete. Rezistența mecanică a materialului este relativ mică, dar mai bună decît a lămpii Nernst. Sursa este sensibilă față de hidrogen, oxigen și vapori de apă. Emisia sa este însă mult mai stabilă decît a lămpii Nernst. Încălzirea puternică impune răciră corespunzătoare într-o manta de apă cu un debit de 1—2 l/min. Materialul este foarte sensibil la supraîncălzire; zonele suprasolicitate luminează cu mai multă strălucire datorită măririi rezistenței prin descompunerea carburii de siliciu. La nivelul acestor zone fragilitatea vergelei crește mult.

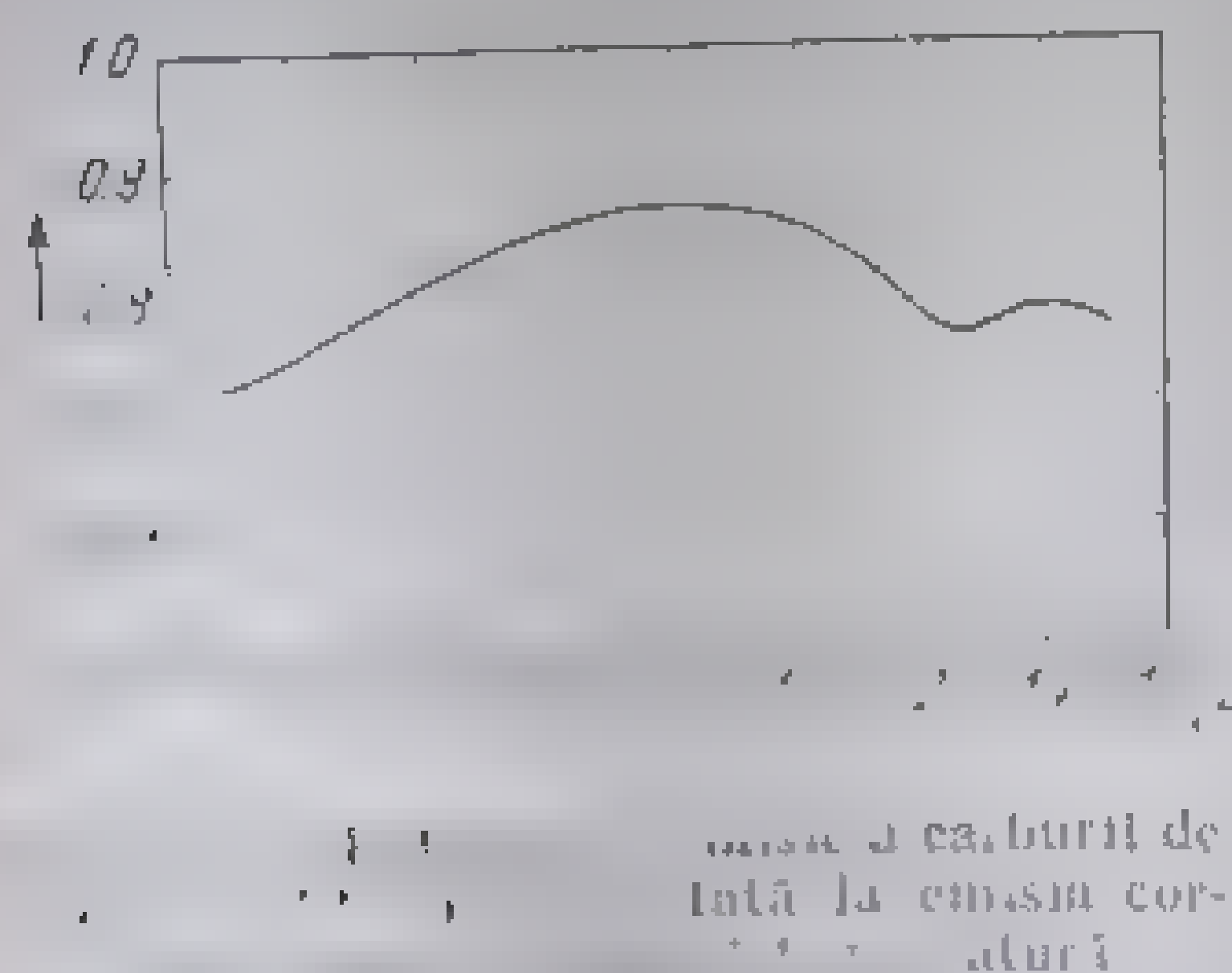


Fig. 11.8 este redată puterea de emisie a carburii de siliciu la 1250°K, raportată la emisia corpului negru la aceeași temperatură.

3. *Materiale ceramice*. În ultimul timp s-a acordat o atenție deosebită materialelor ceramice folosite ca material pentru surse de infraroșu, deoarece acestea pot emite energie mare și pot fi încălzite la temperaturi înalte. Rezistențele electrice de încălzire pot fi foarte mari chiar în materialul ceramic. Recent se livrează în comerț o sursă de acest tip, formată dintr-un material de oxid de aluminiu.



1. *Alte surse de infraroșu.* Pentru determinări în infraroșul îndepărtat, dincolo de  $50\mu$ , se utilizează sursa Auer, confecționată din oxid de telur, încălzit cu gaz la  $1800^\circ\text{K}$ . Această sursă are o putere de emisie mică, sub  $10\mu$ , în timp ce la lungimi de undă mai mari s-a constatat foarte asvânțat și chiar incandescent. În infraroșul foarte îndepărtat, (200-1000  $\mu$ ) se utilizează și lămpile filtrate ale lămpii de cuarț cu vapori de mercur.

Lămpile cu filament de wolfram (asemănătoare cu cele folosite în automobile) sînt surse foarte adecvate pentru măsurarea temperaturilor în determinările microspectroscopice se folosesc și lămpile cu sursă de lumină continuă.

b. *Monocromatorul.* După ce traversează substanța analizată, radiația de radiați emis de sursă trebuie analizată calitativ și cantitativ.

Analiza calitativă este asigurată de monocromator care permite alegerea punerea spectrală a radiațiilor bazată fie pe variația de culoare a difracției cu lungimea de undă, fie pe fenomenul de difracție. Radiația de intrare, care intră în monocromator prin fanta de intrare, este transformată de un colimator într-un fascicul de raze paralele, apoi este dispersată de o prismă sau o rețea de difracție. Un obiectiv focalizează razele și imaginea spectrului în planul fantei de ieșire care selecționează razele monocromatice.

Elementele de bază ale monocromatorului sînt deci: *fantele, colimatorul, elementul de dispersie* care poate fi o *prismă* sau o *rețea de difracție* și *obiectivul de focalizare*<sup>1</sup>.

1. *Fantele.* S-a arătat că intensitatea radiațiilor emise de sursă variază cu lungimea de undă. Menținerea la un nivel constant a energiei care pătrunde în monocromator este asigurată de variația lărgimii fantei de intrare care se micșorează corespunzător în domeniile de emisie puternică și se mărește în domeniile de emisie slabă. Deschiderea fantei este determinată nu numai de curba de emisie a sursei, ci și de curba de dispersie a prismei utilizate. Fantele monocromatorului sînt *optic conjugate*, cu alte cuvinte fanta de ieșire este, în sensul opticii geometrice, imaginea în oglindă a fantei de intrare. Ele sînt de asemenea direct cuplate mecanic pentru menținerea egalității deschiderii lor. Deschiderea și închiderea fantelor se face simetric; ambele lame se deplasează concomitent în sensuri opuse; linia de mijloc a deschiderii este fixă și coincide cu linia de unire a lamelor în momentul închiderii totale a fantei (fig. II.9,a). Lamele sînt șlefuite oblic pe una din părți formînd muchii ascuțite. Pentru evitarea unor fenomene de reflexie nedorite, radiațiile cad

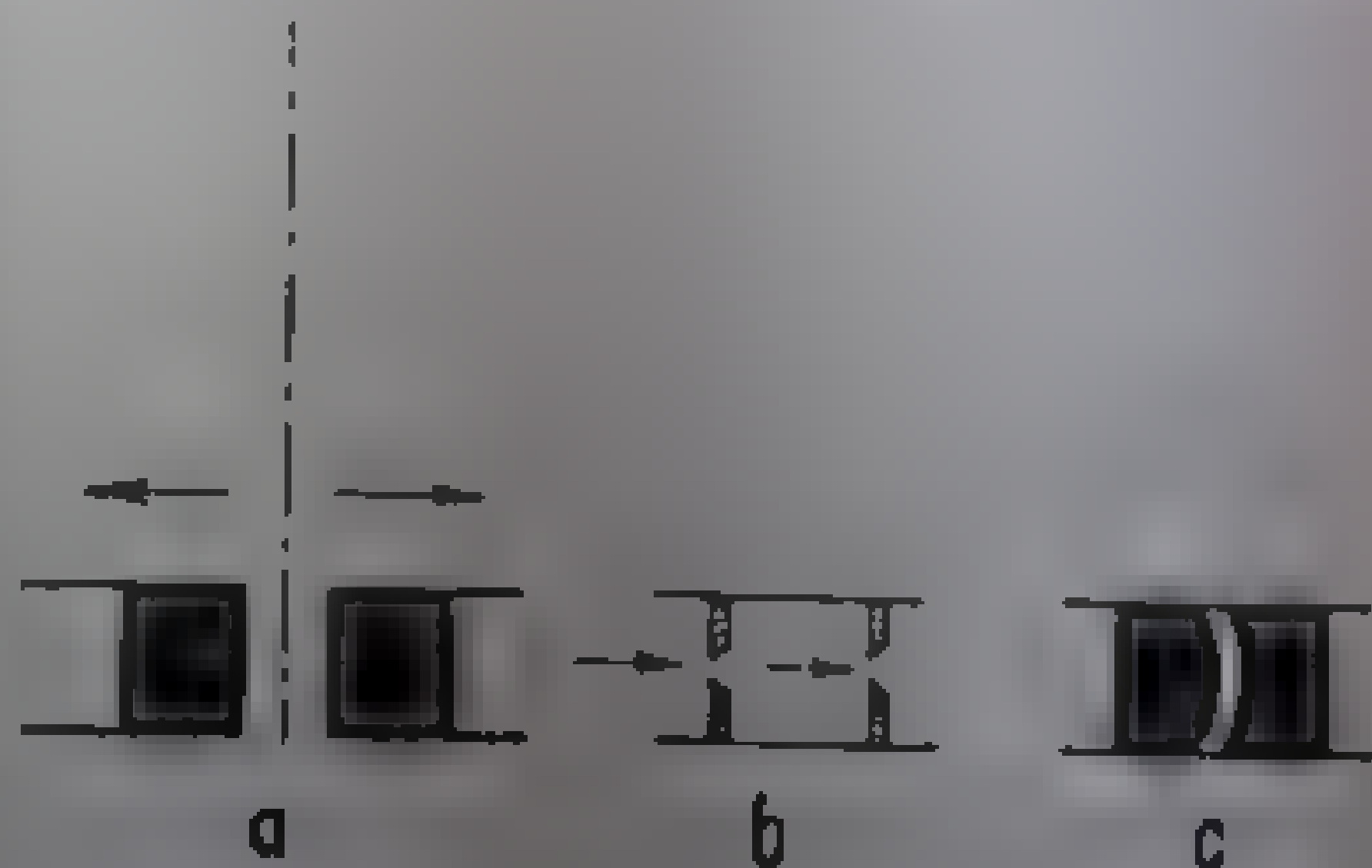


Fig. II. 9. *a* - Fantele monocromatorului; *a* - deplasarea lateral-simetrică a lamelor; *b* - șlefuirea lamelor și incidența radiațiilor în monocromator; *c* - curba fantei.

<sup>1</sup> La spectroscop, obiectivul lunetei; la spectrograf, obiectivul camerei.

pe fețele neșlefuite atât la intrarea cîi și la ieșirea din monocromator (fig. 11.9, *b*).

Aberațiile merente optice sîntee și dispersiei prin prisma fac ca imaginea fantei de intrare să fie deformată și să nu se mai suprapună cu fanta de ieșire. Din cauza înălțimii relativ mari a lamei, razele care trec prin extremități nu pot fi perfect localizate de oglinda-colimator. Mai departe, aceleași raze, străbătînd prisma pe o direcție nu mult sau mai puțin diferită de orizontală, sînt mai mult abătute. În felul acesta, curbura imaginii este orientată către zona de frecvențe mai mari, avînd convexitatea către muchia prismei. Raza de curbura  $R$  este dată de relația:

$$R = \frac{n}{n-1} \frac{1 - \cos(\lambda/2)}{\sin(\lambda/2)} \cdot \frac{f}{2}, \quad (11.7)$$

în care  $\lambda$  este unghiul de refringență al prismei,  $n$  — indicele de refracție al prismei și  $f$  — distanța focală a sistemului optic. Această abatere se corectează fie curbînd în sens invers fanta de intrare, fie adaptînd fanta de ieșire la imaginea deformată (fig. 11.9, *c*).

Deoarece raza de curbură este dependentă de lungimea de undă din cauza variației lui  $n$  în ecuația (11.7), corecția se face la o lungime de undă medie sau, mai bine, la punctul critic (de deformare maximă). La aparatele comerciale, curbura unei fante avînd înălțimea de 10 mm are o săgeată de circa 0,2 mm.

Suprafața fantei determină cantitatea de energie care ajunge la detector, energia putînd fi măsurată cu aît mai ușor și mai precis cu cît este mai mare, ar fi el un si se lucreze cu deschideri de fantă mari. Dimensiunile fantei sînt însă limitate în lărgime de necesitatea selectivității unei benzi spectrale cît mai înguste, iar în înălțime de capacitatea de focalizare a sistemului optic.

Lărgimea fantei poate varia între 10  $\mu$  și cîțiva milimetri. Deoarece măsurarea rezoluției optice este foarte delicată și necesită foarte multe tacturi de fantă, este necesară o precizie mecanică foarte mare care să asigure reproducibilitatea acestora. La aparatele moderne este recomandabil ca reglajul dispozitivului de reglaj al fantelor să fie făcută în întregime de specialiștii firmei producătoare.

2. *Colimatorul.* Colimatorul (v. fig. 11.18, *a*) este constituit de fanta de intrare 1 a monocromatorului și o oglindă-colimator 2. Sistemul optic al aparatului formează imaginea sursei pe fanta de intrare, aceasta constituit o sursă secundară pentru monocromator. Oglinda convexă 2 transformă fasciculul divergent care vine de la fanta de intrare, într-un fascicul pe cît posibil paralel, orientat perpendicular pe muchia prismei. Oglinda colimator este de obicei sferică. Pentru corectarea aberațiilor se pot utiliza suprafețe nesterece, ca exemplu parabole de clipson și sferice toroidale.

3. *Prisma.* Cel mai cunoscut mijloc de descompunere spectrală cunoscut este *prisma*. În optica simplă se poate considera mediu transparent limitat de două fețe plane, neparalele, înțeles în acestor fețe se numește *muchie*, iar unghiul diedru format se numește *unghi de refringență al prismei* sau, simplu, *unghiul prismei*. Cea de a treia față, adică *baza prismei*, este paralelă cu muchia și

perpendiculară pe planul bisector al unghiului prismei. O rază de lumină care intră printr-un plan perpendicular pe muchie se nu este deviată în principiu.

Prisma este caracterizată prin materialul din care este confecționată, prin unghiul de refracție și prin indicele de refracție al materialului. În analiza luminii cu ajutorul prismelor este dispersată în funcție de indicele de refracție al unui material, pentru o radiație dată, depinde de lungimea de undă a radiației. Dacă se notează cu  $n_1$  și  $n_2$  indicii de refracție ai materialului pentru lungimile de undă  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$ , raportul:

$$D = \frac{n_1 - n_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{dn}{d\lambda}, \quad (11.8)$$

se numește *dispersia* materialului dat; în fig. 11.10 este redată dispersia unor materiale frecvent folosite în spectroscopie.

Dacă se consideră o rază de lumină care cade pe una din fețele șlefuite ale prismei, într-un plan principal (fig. 11.11, a) sub un unghi de incidență  $i_1$ , unghiul de refracție  $r$  poate fi determinat conform legii refracției:

$$\sin i_1 = n \sin r_1. \quad (11.9)$$

În fig. 11.11, a se aplică de asemenea relațiile:

$$\sin i_2 = n \sin r_2; \quad i_1 - r_2 = A; \quad \delta = i_1 - i_2 = A. \quad (11.10)$$

Unghiul  $\delta$  se numește *unghi de deviație* sau, simplu, *deviație*. Deviația este dependentă de indicele de refracție al materialului și de unghiul prismei. Ea variază în raport cu unghiul de incidență. Dacă acest unghi este astfel ales încât raza refractată să urmeze, în prismă, o direcție perpendiculară pe bisectoarea unghiului prismei (fig. 11.11, b), unghiul  $\delta$  atinge o valoare minimă. În acest caz prisma este în poziția de deviație minimă. În această poziție:

$$i_1 = i_2 = \frac{\delta + A}{2}; \quad r_1 = r_2 = \frac{A}{2}; \quad \delta_{min} = 2i_1 - A. \quad (11.11)$$

În cazul minimului de deviație, formulele prismei se simplifică mult. Astfel relația dintre  $n$ ,  $A$  și  $\delta_{min}$  este dată de ecuația:

$$\sin \frac{\delta_{min} + A}{2} = n \sin \frac{A}{2}. \quad (11.12)$$

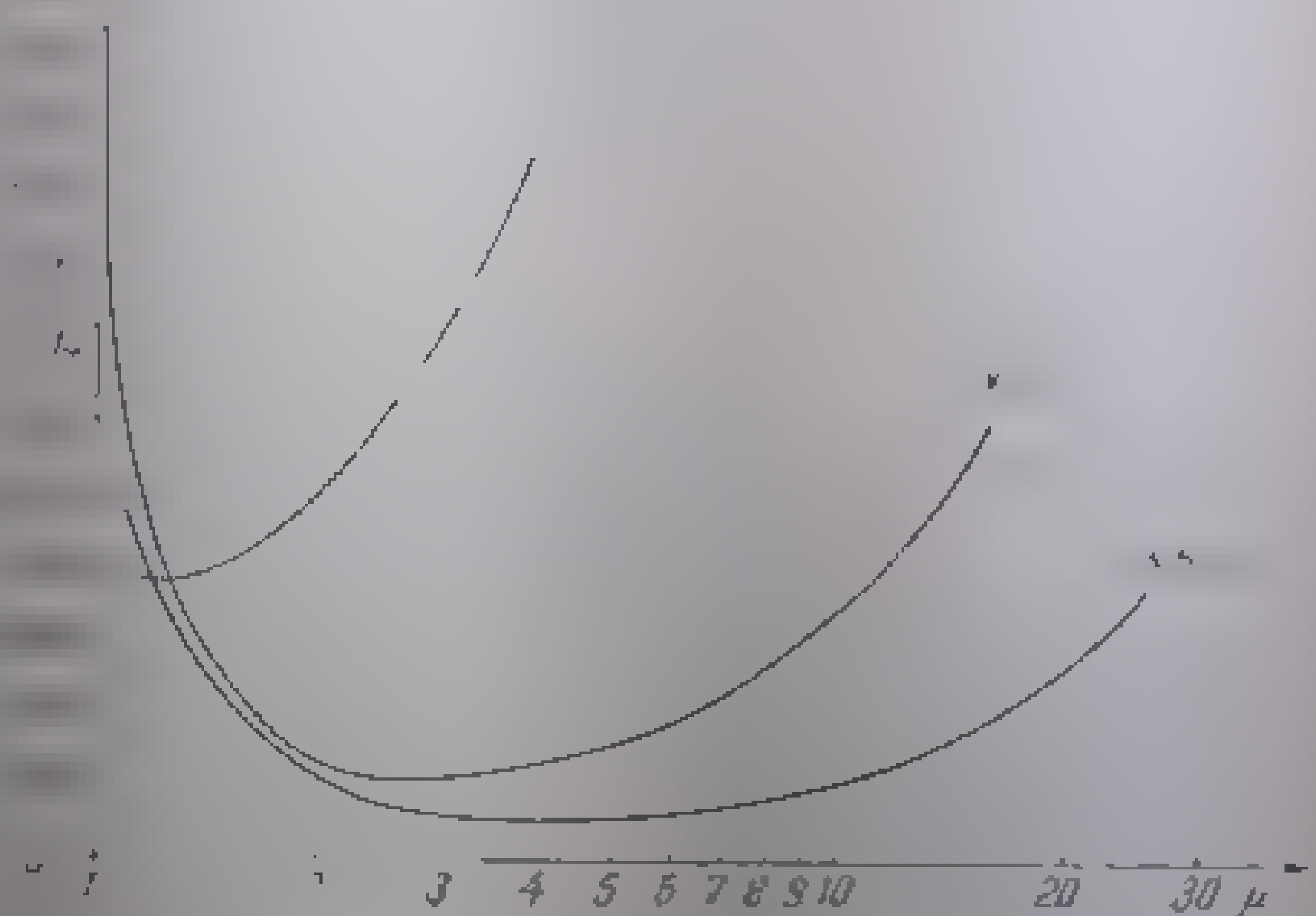


Fig. 11.10. Dispersia bromurii de potasiu, clorurii de sodiu și fluorurii de litiu.

Pentru un anumit indice de refracție, unghiul prismei nu poate depăși o anumită valoare peste care, în locul refracției, se obține reflexia totală. Deoarece indicele de refracție scade pe măsură ce lungimea de undă a radiației crește, valoarea maximă a lui  $A$  este determinată de lungimea de undă cea

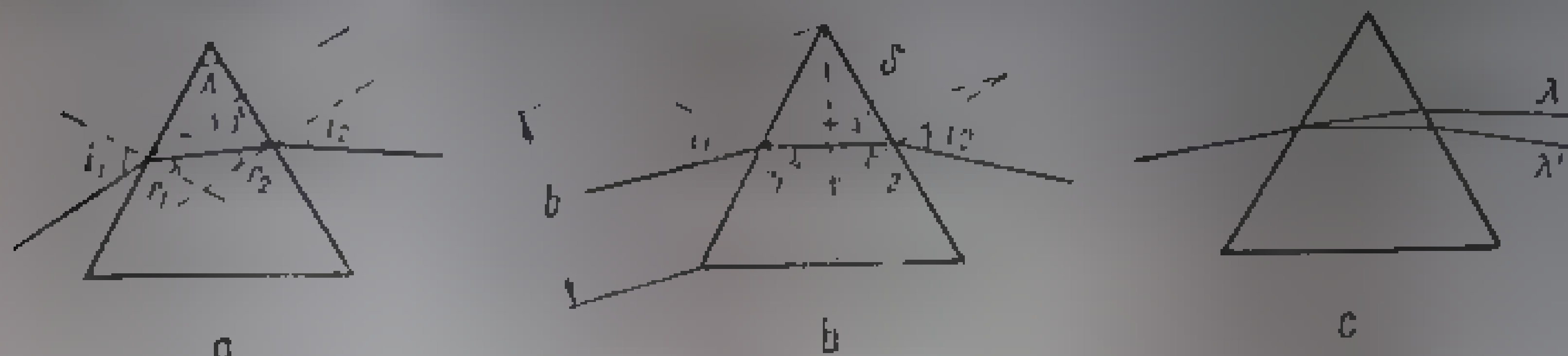


Fig. 11.11. Prisma

a — drumul razelor în prismă; b — deviația minimă, c — separarea undelor monocromatice în prismă (dispersia unghiulară).

mai mică a fascicului de dispersat. Dacă în fig. 11.11, b se notează cu  $r_{lim}$  (în loc de  $r_2$ ) unghiul limită  $\left[ \sin r_{lim} = \frac{1}{n} \right]$ , unghiul  $A$  trebuie să fie mai mic decât  $2 r_{lim}$  pentru a nu se produce reflexia totală. Pentru materialele de prismă cu indici de refracție de circa 1,5 sau mai mici, unghiul prisme este de obicei  $60^\circ$ . Pentru indici de refracție mai mari decât 1,5 se utilizează prisme cu  $A=40^\circ$ ,  $A=30^\circ$  sau mai mic.

Dacă pe fața prismei descrise cade, sub același unghi de incidență, o a doua radiație cu lungimea de undă  $\lambda'$ , indicele de refracție al materialului prisme pentru această lungime de undă este  $n'$ . Această rază se refractă conform aceluiași relații [(11.9) și (11.10)] dar, cu excepția lui  $i_1$  și  $A$ , toate unghiurile se modifică din cauza modificării lui  $n$ . Printre acestea se află și unghiul de deviație  $\delta'$ , corespunzător lungimii de undă  $\lambda'$ . Raportul

$$\Delta = \frac{\delta - \delta'}{\lambda - \lambda'} = \frac{d\delta}{d\lambda} = \frac{d\delta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda}, \quad (11.13)$$

se numește dispersia unghiulară, deoarece este minimă în cazul minimumului de deviație. Dacă se consideră două raze de lungimi de undă diferite, care, sub același unghi de incidență, pe fața unei prisme, se separă la ieșire, se poate spune că dispersia unghiulară este o mărime care este determinată de indicele de refracție și de variația acestuia, de unghiul prisme și de unghiul de incidență al fascicului care cuprinde cele două lungimi de undă. Cu toate acestea, de fapt, dispersia unghiulară să fie un criteriu de calitate este preferat, de cele mai multe ori datorită anumitor avantaje pe care le oferă<sup>1</sup>.

Puterea de separare cromatică  $P_r$  (puterea de separare cromatică a prisme) este definită de relația

$$P_r = \frac{A}{\Delta\lambda}, \quad (11.14)$$

<sup>1</sup> La minimum de deviație astigmatismul introdus de prismă este și el minim

în care  $\Delta\lambda$  este diferența dintre lungimile de undă ale maximumelor care pot separa, iar  $\lambda$  este lungimea de undă medie. Astfel, având  $\lambda = 12\mu$ ,  $\Delta\lambda$  de rezoluție depinde de dispersia materialului prisme și de lungimea de undă. Acestui fapt se datorește tendința de a se folosi prisme din materiale din ce în ce mai mari.

Materialele utilizate pentru confecționarea prismelor trebuie să îndeplinească, în primul rând, condiția unei transmisii cât mai bune a radiațiilor în domeniul cercetat. În legătură cu aceasta trebuie să se țină seama că dispersia unui material este cu atât mai mare, cu cât dispersia este mai extinsă (către lungimile de undă mai mici). Astfel, dispersia este bună numai până la circa  $6\mu$ , iar dispersia este foarte bună la  $NaCl$  și  $KBr$  a căror transmisie este satisfăcătoare până la 15, respectiv  $25\mu$  (v. fig. II.10). Trebuie de asemenea să se țină seamă de calitățile mecanice (rezistență la prelucrare) ale materialului.

În tabela II.1 sînt redată principalele materiale din care se confecționează prisme pentru infraroșu. Limita până la care se pot folosi și unele dispersații în legătură cu proveniența și lungimea de undă a radiației. Este evident că pentru a acoperi un domeniu larg în lungimi de undă trebuie să se utilizeze, succesiv, mai multe prisme. Cel mai mult se utilizează prisme de  $LiF$ .

Tabela II.1

Materiale pentru prisme în domeniul infraroșu

Materiul	Limitele de utilizare, $\mu$	Observații
Cuarț amorf	3,6	Sintetic
Cuarț cristalizat	3,8	Natural
$LiF$	6	Sintetic, puțin higroscopic
$CaF_2$	9	Natural și sintetic
$As_2S_3$	12	Sintetic; nu rezistă la baze
$NaCl$	11-10 <sup>1</sup>	Natural; foarte higroscopic
$AgCl$	20	Sintetic; mai puțin higroscopic
$KCl$	20-20 <sup>1</sup>	Fotosensibil
$KRS_6$ <sup>2</sup>	25	Foarte higroscopic
$KBr$	25	Nehigroscopic
$KJ$	29	Foarte higroscopic
$KRS_6$ <sup>3</sup>	32-10 <sup>1</sup>	Foarte higroscopic
$CsBr$	40	Nehigroscopic
$CsJ$	52	Foarte higroscopic

<sup>1</sup> În funcție de mărimea bazei.

<sup>2</sup> Cristale mixte de clorură și bromură de talii.

<sup>3</sup> Cristale mixte de bromură și iodură de talii (Zeiss, Jena)

$CaF_2$ ,  $NaCl$ ,  $KBr$ ,  $CsBr$ . Higroscopicitatea unora dintre acestea impune menținerea lor într-o atmosferă uscată, la o temperatură superioară mediului. Pentru aceasta, monocromatoarele aparatelor moderne sînt prevăzute cu instalații speciale de aer condiționat. Variația indicelui de refracție cu temperatura impune termostatarea monocromatorului. Abateri de numai  $\pm 1^\circ C$  provoacă erori importante; astfel la utilizarea unei prisme de  $NaCl$ , pentru  $\Delta T = -1^\circ C$ ,

erorile sînt cuprinse între  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  (la  $700 \text{ cm}^{-1}$ ) și  $32 \text{ cm}^{-1}$  (la  $5000 \text{ cm}^{-1}$ ). În cazul prismei de  $\text{LiF}$ , erorile sînt mai mici (între  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  la  $1800 \text{ cm}^{-1}$  și  $5,5 \text{ cm}^{-1}$  la  $5000 \text{ cm}^{-1}$ ). În fig. 11.12 se redau curbele abaterilor pentru prismele de  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$  și  $\text{LiF}$ , în cazul scăderii cu  $1^\circ\text{C}$  sub temperatura de etalonare a monocromatorului UR 10.

4. *Rețele de difracție.* Progresele recente în tehnica obținerii unor rețele de bună calitate, cu un preț de cost comparabil cu al prismelor, au accentuat

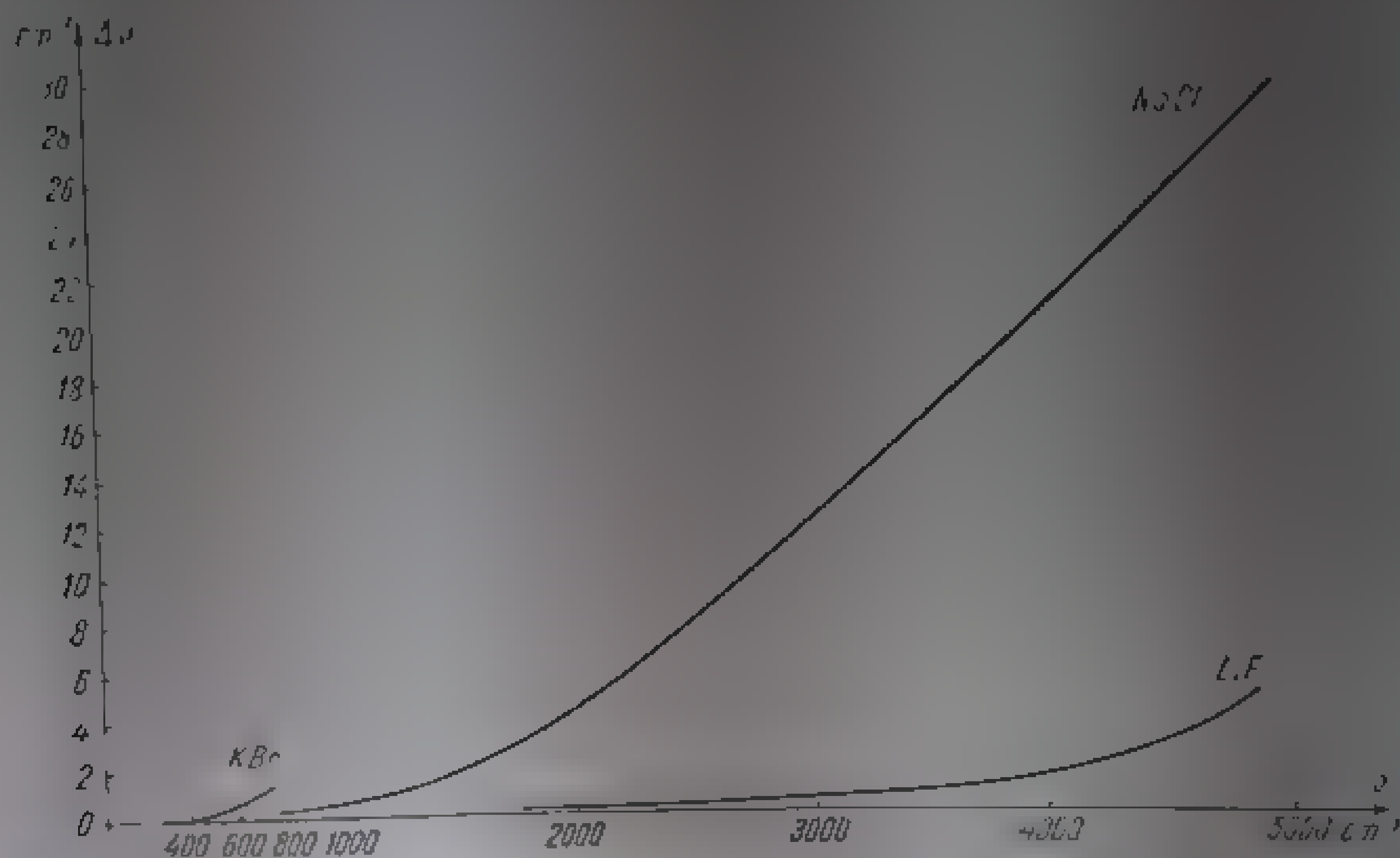


Fig. 11.12. Curbele erorilor de măsurare cu prismele de  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$  și  $\text{LiF}$  a monocromatorului UR 10 la o scădere de  $1^\circ\text{C}$  temperaturii unui monocromator sub temperatura de etalonare.

terului de dispersare, dacă se înlocuiește prisma cu o rețea de difracție. Această înlocuire se justifică dacă se poate demonstra existența unui puternic de rezoluție (v. p. 125) a monocromatoarelor prevăzute cu rețea.

Un sistem de fante egale, paralele și echidistante, alternînd cu zone opace, constituie o *rețea prin transmisie* ( $R$ , fig. 11.13). Lățimea unei fante este egală cu, sau puțin mai mare decît lungimea de undă a radiațiilor de dispersat. Suma lărgimii unei fante și a unei zone opace constituie o dimensiune caracteristică, cunoscută ca *perioadă* ( $P$ , fig. 11.13). Se știe că la incidența normală a unui fascicul de radiații monocromatice coerente<sup>1</sup> pe un ecran opac prevăzut

<sup>1</sup> Două vibrații sînt coerente dacă au aceeași perioadă, aceeași direcție de propagare și o diferență de fază constantă. La compunerea unor astfel de vibrații întregul rezultat este diferită de suma intensităților vibrațiilor componente; ea poate fi mai mică sau mai mare decît suma și este în funcție de diferența de fază între vibrații. La compunerea vibrațiilor necoerente (avînd aceeași perioadă și aceeași direcție, dar o diferență de fază variabilă) se observă întotdeauna o însumare a intensităților și nu se observă fenomenul de interferență. Radiațiile emise de surse diferite sînt necoerente. Radiații coerente se obțin de la o sursă comună cu ajutorul unor dispozitive optice adecvate.



în fața fantei înguste, o parte din radiațiile care traversează aceste deschideri se abat de la legea propagării rectilinii, datorită fenomenului de difracție (conform principiului lui Huygens fantele devin, ele înseși, surse coerente).

Să considerăm două raze provenite de la elementele marginale a două fante învecinate; ele pot fi focalizate de obiectivul  $C$  în  $f_1$ .

Pentru a atinge planul focal, raza  $S_1Of_1$  parcurge un drum optic mai lung decât  $S_2Of_1$ . Diferența de drum este  $d$  (distribuția fazelor în planul  $S_2D$  determină relațiile de fază ale undelor elementare care interferează în  $f_1$  deoarece, datorită *tautocronismului*<sup>1</sup>, lentila  $C$  nu introduce diferențe de fază suplimentare). În  $f_1$  (fig. 11.13) cele două fascicule (care se consideră inițial în identitate de fază) ajung cu o diferență de fază egală cu  $2\pi d/\lambda$ . Dacă această diferență este egală cu un multiplu impar de  $\lambda/2$ , la compunerea (interferența) vibrațiilor în  $f_1$ , intensitatea rezultantă este minimă (zero) prin anularea amplitudinilor celor două vibrații, care sînt în acest caz în opoziție de fază. În figura de

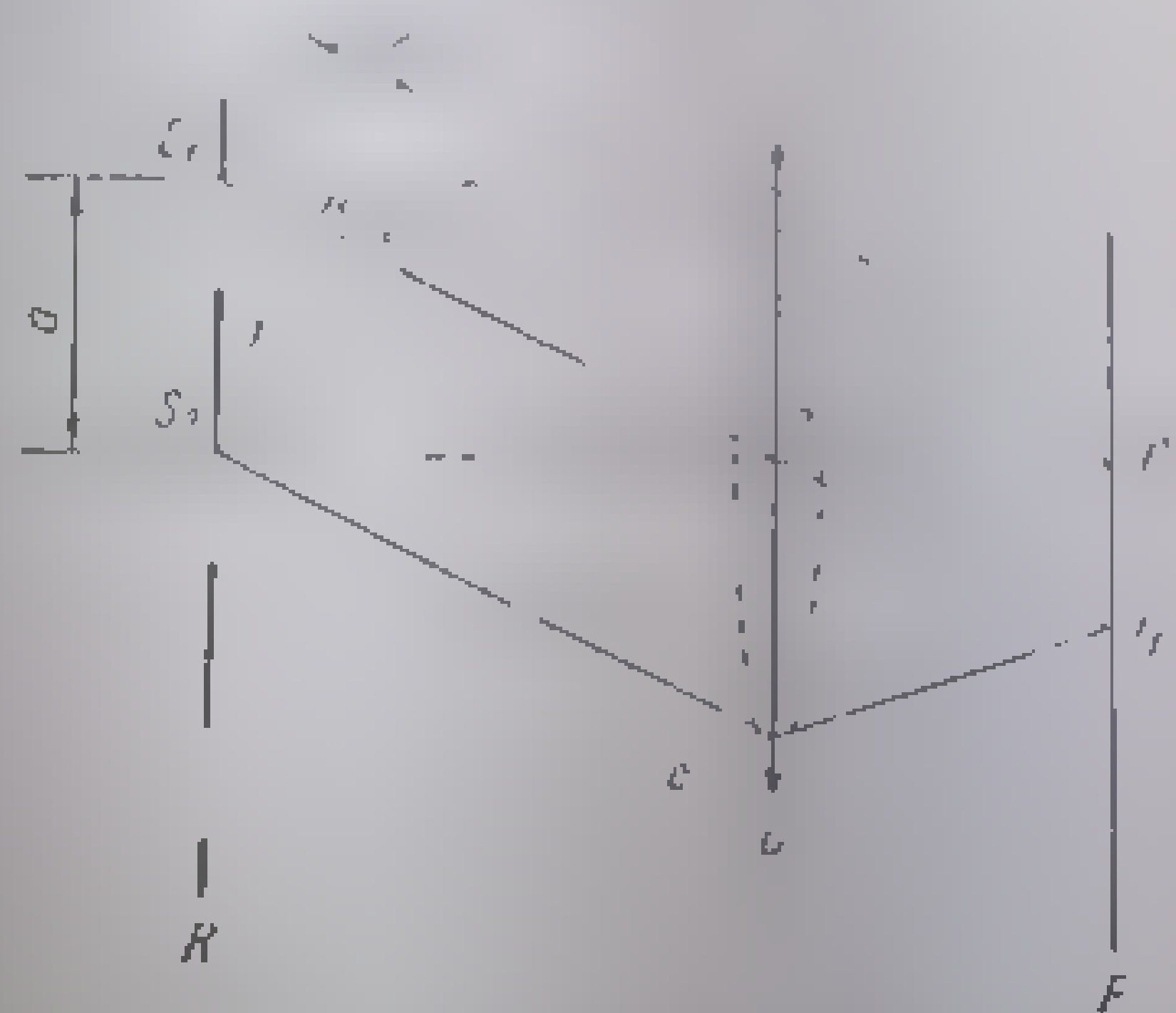


Fig. 11.13. Efectul difracției prin transmisie:  $R$  — sursa,  $a$  — constanta rețelei,  $C$  — obiectiv de focalizare,  $F$  — planul focal al obiectivului de focalizare;  $d$  — diferența de drum a undelor.

<sup>1</sup> Dacă o undă parcurge drumul  $d_1$  într-un mediu avînd indicele de refracție  $n_1$  și drumul  $d_2$  într-un al doilea mediu cu indice de refracție  $n_2$ , diferența de fază rezultată după parcurgerea celor două drumuri este:

$$\Delta\Phi = 2\pi \left( \frac{d_2}{\lambda_2} - \frac{d_1}{\lambda_1} \right) = 2\pi \frac{n_2 d_2 - n_1 d_1}{\lambda_0}$$

unde  $\lambda_0$  este lungimea de undă în vid, iar produsele dintre indicii de refracție și drumul geometric constituie *drumul optic*. Dacă  $n_2 d_2 = n_1 d_1$ , atunci  $\Delta\Phi = 0$ . Aceasta ar însemna că drumurile parcurse de două raze de lumină nu pot fi echivalente din punct de vedere optic, chiar dacă lungimea lor (din punct de vedere geometric) nu este egală. Asemenea circumstanțe se numesc *tautocronie*. Datorită tautocronismului, la orice sistem optic capabil să reproducă imaginea izvoarelor nu se introduce nicio diferență de drum între razele care formează imaginea (formarea imaginii nu este un efect de interferență). De exemplu, într-o lentilă (fig. 11.11), formarea imaginii  $S'$  a izvoarelor  $S$  se explică prin faptul că oricare dintre drumurile geometrice neegale între  $S$  și  $S'$  sînt parcurse de undele respective în timpuri egale (întrzieri pe parcursul  $CD$  față de  $AB$  compensează avansul pe parcursul  $SC + DS'$ ). Datorită identității de fază a undelor în  $S'$ , se formează un maxim de interferență care constituie imaginea lui  $S$ . Cautărea de tautocronism este:  $SA + AB + BS' - SC - nCD - DS' = 0$  ( $n$  este indicele de refracție relativ al materialului lentilei).

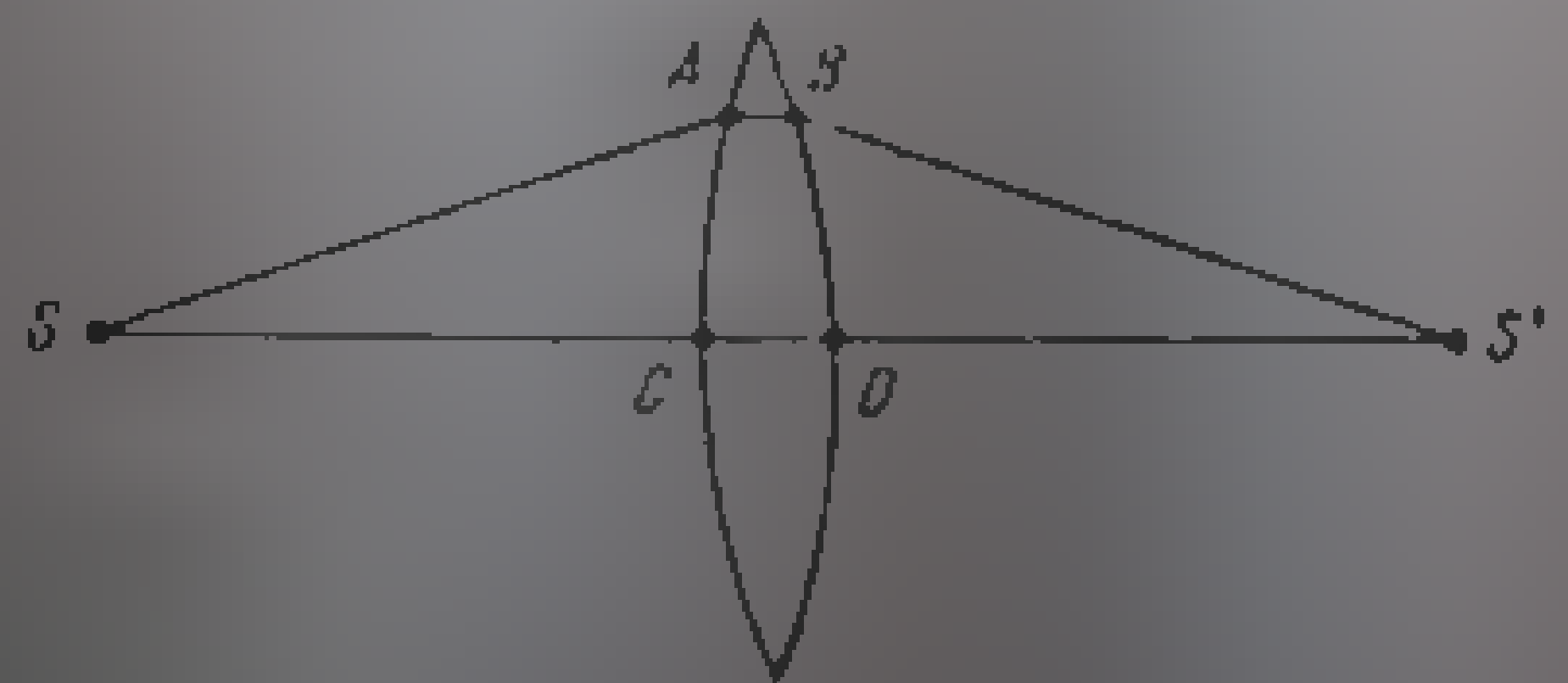


Fig. 11.11

difracție se formează, așadar o serie de minime nule. Pentru o diferență de drum egală cu un multiplu par de  $\lambda/2$  (un multiplu de  $\lambda$ ), intensitatea rezultată este maximă. Din fig. 11.13 reiese că:

$$d \sin \theta = n\lambda, \quad (11.15)$$

de unde rezultă, în cazul maximelor de interferență,

$$d = n\lambda / \sin \theta, \quad (11.16)$$

unde  $n = 1, 2, 3, \dots$  și poartă denumirea de *ordin* al maximului de interferență. Maximele astfel formate se numesc *maxime principale*. În afara acestor maxime și a minunelor nule, figura de difracție obținută cu o rețea mai conține o serie de maxime secundare, a căror intensitate este cu atât mai mică cu cât numărul de fante din rețea este mai mare. Deoarece în aparatele moderne se utilizează rețele cu un număr foarte mare de trăsături sau linii (v. p. 125), energia este aproape total concentrată în maximele principale.

Dacă fasciculul incident nu este monocromatic, relațiile (11.15) și (11.16) se aplică pentru fiecare valoare a lui  $\lambda$ ; cu alte cuvinte, în planul focal  $F$  se obțin  $n$  spectre de difracție de ordinul 1, 2, 3, ...,  $n$ .

Dispersia unghiulară  $\Delta$  a unei rețele este definită convențional de relația:

$$\Delta = \frac{d\theta}{d\lambda}, \quad (11.17)$$

unde  $d\lambda$  este diferența de lungime de undă dintre două linii cărora le corespunde o diferență în unghiuri egală cu  $d\theta$ . Dispersia unghiulară se poate afla din relația (11.16). Într-adevăr, diferențiala ecuației (11.16) este:

$$n d\lambda = d \cos \theta \cdot d\theta,$$

de unde rezultă:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos \theta}. \quad (11.18)$$

Pentru  $\lambda = 1 \mu$ ,  $\sin \theta$  cuprinde valori de la 0 și  $8^\circ$ , deci la abateri mici de la normală  $\cos \theta \approx 1$  și  $d \approx \lambda / \sin \theta$  (de la 1 la 0,99), astfel încât dispersia unghiulară este aproape constantă, egală cu  $n/\lambda$ . Un astfel de spectru, poartă denumirea de *spectru normal*. Spectrele normale sînt caracteristice rețelelor (dispersia este puțină și nu înaltă). Dispersia unei rețele este cu atât mai mare cu cât dispersia rețelei este mai mică (cîît mai mică este distanța dintre fantele rețelei și cu cît mai mică este valoarea lui  $\lambda$ ).

Pentru rețelele  $P_1$  (putem vorbi de aparate cromatice) a rețelei este dată, ca și în paragraful 11.11, după Rayleigh, două linii spectrale se pot considera rezolvabile dacă maximul central al figurii de difracție, care aparține primei linii, cade în câmpul primei minime al figurii de difracție care aparține celei de-a doua linii (fig. 11.15); scăderea amplitudinii între cele două maxime trebuie să fie nu mai mică de  $10\%$  din intensitatea maximă a liniilor.

În fig. 11.16,  $a$  sînt relate condițiile criteriului Rayleigh. Sistemul optic este considerat ideal astfel încît calitatea imaginii depinde numai de

efectul difracției. Elementul de dispersie  $R$  având deschiderea efectivă  $A$  și deschiderea efectivă  $D_e = 1/\cos \theta$  pentru unghiuri mici, unde  $\theta$  este unghiul de raze paralele. În  $f_0$  se formează maximum de interferență de ordin zero. Punctul  $f_1$  este astfel situat încît diferența de drum  $d$  dintre razele extreme  $A_1$  și  $A_2$  este egală cu  $\lambda$ . În acest caz, între raza centrală  $O$  și  $A_1$  sau  $A_2$  există o diferență de drum de  $\lambda/2$ ; de asemenea, între oricare altă rază din jumătatea inferioară  $OA_2$  și raza corespunzătoare din jumătatea superioară  $OA_1$  există o diferență de drum egală cu  $\lambda/2$  (fig. II.16, b). În consecință,  $f_1$  reprezintă poziția primului minim de interferență și figura corespunde condiției lui Rayleigh. Pentru unghiuri foarte mici se poate considera că  $\Delta\theta = \lambda/A$ . Expresia (II.14) se poate scrie sub forma:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\lambda}{\Delta\theta} \cdot \frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}$$

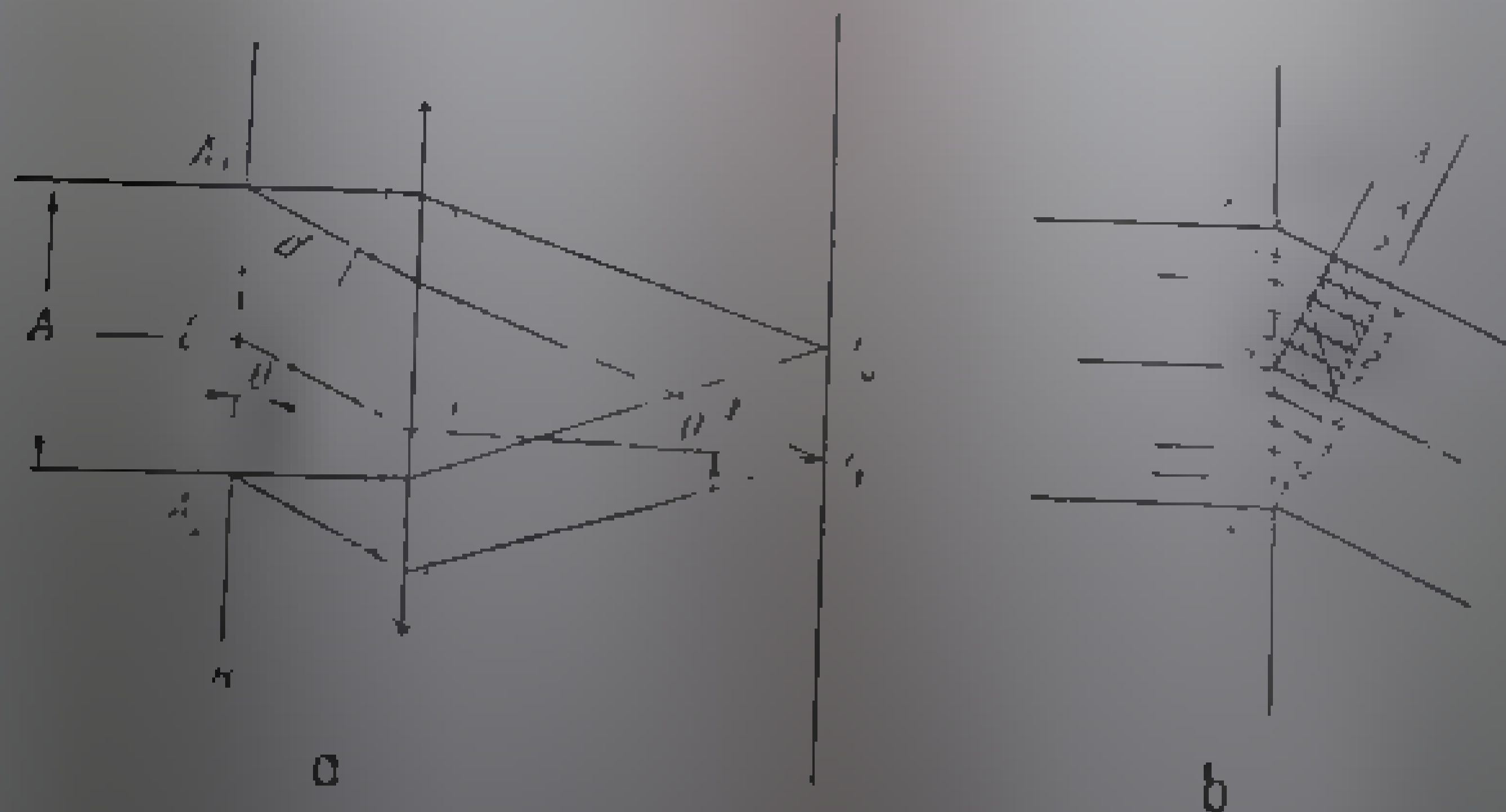


Fig. II. 16. Condițiile criteriului Rayleigh.

Înlocuind  $\Delta\theta$  cu  $\lambda/A$  se obține ecuația fundamentală a puterii de rezoluție:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = A \frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda} \text{ sau } \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = D_e \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (II.19)$$

Rezultă că puterea de rezoluție teoretică a unui element de dispersie este limitată numai de deschiderea efectivă și de dispersia unghiulară a aceluia element.

În cazul unei rețele,  $D_c = aN \cos \theta$ , unde  $N$  este numărul de fante și  $a$  constanta rețelei. Din relațiile (11.18) și (11.19) rezultă:

$$P_r = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \cdot nN, \quad (11.20)$$

Două maxime de interferență sînt deci cu atît mai bine separate cu cît ordinul spectrului și numărul de fante al rețelei sînt mai mari.

Spectrele de diferite ordine au energii diferite. Energia maximă corespunde, evident, spectrului de ordinul zero care nu constituie un spectru propriu-zis. Dacă se ia ca unitate energia spectrului de ordinul zero, repartiția energiei în spectrele de ordin superior este invers proporțională cu pătratul ordinului respectiv:

$$1 : \frac{1}{\pi^2} : \frac{1}{4\pi^2} : \frac{1}{9\pi^2} : \frac{1}{16\pi^2}, \quad (11.21)$$

De aceea, în infraroșu se utilizează numai spectrele de ordine inferioare. În această situație, pentru obținerea unei puteri de rezoluție cît mai mari, rețeaua folosită trebuie să aibă un număr cît mai mare de fante.

Suprapunerea spectrelor de diferite ordine provoacă dificultăți în folosirea rețelelor în spectrofotometrie. Pentru evitarea acestei suprapunerii se utilizează mijloace de dispersie preliminară (prisme sau filtre)<sup>1</sup> cu ajutorul cărora se pune la dispoziție rețelei, pentru dispersia fină, un domeniu spectral restrîns (mai mic decît o octavă).

În monocromatoarele aparatelor moderne sînt folosite aproape exclusiv rețele prin reflexie de tipul celor reprezentate în fig. 11.17. Întreaga suprafață a rețelei este reflectantă. Datorită formei sale, o astfel de rețea se numește *rețea în trepte* (în scara)<sup>2</sup>. Înclinarea fiecărei trepte (a cărei lățime corespunde constantei de rețea  $a$ ) este astfel aleasă, încît pentru o lungime de undă  $\lambda_0$  dată, direcția de difracție a spectrului de ordinul întâi să coincidă cu aceea a rețelei (adică cu direcția de difracție sub  $90^\circ$  și, numit *unghi de strălucire*<sup>3</sup>). Spectrul de ordinul întâi astfel obținut este deosebit de bogat în energie (teoretic este egal cu energia de ordinul zero și, pe de altă parte, datorită relației de dispersie a rețelei, care este de reflexie geometrică poate fi îndepărtat de rețea pe o distanță  $d$  și pe o lungime de undă  $\lambda_0$ ). Energia scade pe măsură ce distanța  $d$  crește, dar radiația dispersată este mai îndepărtată de rețea și, prin urmare, este mai puțin absorbită de rețea. În ordinul întâi un domeniu al spectrului de ordinul zero este strălucit în jurul unghiului aproximativ de  $5$  la  $1$ . În celelalte ordine sînt deosebit de bogate în energie, dar pierderea de energie este mare datorită absorbției în atmosfera aparatelor cauzate de sursă

<sup>1</sup> În prezent timp se utilizează pe o scară tot mai largă filtre de semiconductori.

<sup>2</sup> Se folosește și termenul *rețea în trepte* în literatura franceză. <sup>3</sup> În literatura engleză este folosit termenul *grating angle* (unghi de rețea).

<sup>4</sup> În literatura engleză termenul *grating angle* este folosit pentru a caracteriza direcția difracției sub unghiul de strălucire  $\sigma$  este caracterizată de unghiul respectiv  $\sigma = 90^\circ - \theta$  unde  $\theta$  este unghiul de difracție. În literatura germană termenul *Beugungswinkel* este folosit pentru a caracteriza direcția difracției.

Nu sînt emise între  $1$  și  $2\mu$  o energie  $\sim 200$  ori mai mare decît între  $14$  și  $15 \mu$ . În unele cazuri, sub  $2\mu$ , se utilizează spectre de ordin superior ( $1, 3$  maxim în  $1$ ). Unele aparate de la mică la mare sînt prevăzute cu două așezări spate în spatele prizmă suport comun care asigură schimbarea automată (v. p. 136).

Prin introducerea sistemului în trepte, rețelele sînt apropiat mult de prisme din punctul de vedere al luminozității. În aceste condiții, o comparație între eficiența unei rețele și a unei prisme de aceeași dimensiune este, în acest caz, superioritatea evidentă a rețelei. De exemplu, pentru a se putea separa, la o lungime de undă medie de  $2\mu$ , două maxime situate la distanță  $d\lambda = 0,0002\mu$ , trebuie să se utilizeze, în ordinul întâi, o rețea cu  $10\,000$  linii/mm<sup>1</sup>, avînd o lățime de  $5$  cm pentru o constantă de rețea de  $5\mu$ ; pentru a se putea obține aceeași rezoluție cu o prismă de cuarț, aceasta ar trebui să aibă o bază de  $60$  cm. În comparație cu prismele, rețelele prin reflexie nu ridică problema limitării domeniului de lucru în funcție de transmisia materialului folosit la confecționarea lor.

5. *Scheme de monocromator.* În mod curent se utilizează două sisteme principale de monocromator. În *sistemul Wadsworth* (fig. II.18,a), prisma  $1$  și oglinda plană  $3$  sînt fixate pe o placă rotativă comună avînd centrul de rotație în  $r$ . Fasciculul de radiații care pătrunde prin fanta de intrare  $I$  este reflectat de oglinda-colimator  $2$  sub forma unui fascicul de raze paralele care, prin intermediul oglinzii  $3$ , atinge suprafața de incidență a prismei  $1$ . Radiațiile dispersate cad pe obiectivul de focalizare  $5$  care formează în planul fantei de ieșire  $6$  imaginea spectrului. Prin rotirea solidară a prismei și oglinzii plane se pot selecționa succesiv, prin fanta de ieșire, radiații de diferite lungimi de undă. În acest dispozitiv este asigurată deviația minimă pentru fiecare lungime de undă selecționată. Sistemul Wadsworth este caracterizat printr-un drum optic relativ lung, ceea ce duce la creșterea (nedorită) a absorbției atmosferei. Principalul dezavantaj al sistemului îl constituie faptul că puterea de dispersie a prismei este folosită o singură dată. Din această cauză, aparatele



Fig. II. 17. Rețea în trepte.

<sup>1</sup> Datorită faptului că, trăsăturile rețelilor sînt curent denumite *linii*, trăsăturile sînt executate cu ajutorul unor mașini care divizează de foarte precis, prevăzute cu eșchile de cromit și  $10^\circ$  pî zglănoare, suprafața rețelei este acoperită cu un strat de aluminiu care în condiții o mare putere reflectantă. Un procedeu care a făcut ca rețelele să fie accesibile la un preț mult mai scăzut constă în confecționarea în un strat special a unei matrite. Această matrită este aceeași de altă parte cu al cărui gros este egal cu constanta rețelei. Pe matrită se presarează un material plastic în care se imprimă trăsăturile respective. Copia (reproducția) astfel obținută se desfacează pe un suport plan, apoi este acoperită cu o oglindă de aluminiu.

moderne folosesse aproape exclusiv *sistemul Littrow* (fig. 11.18,b) în care radiațiile parcurg de două ori aceeași prismă prin intermediul unei oglinzi plane 5 (oglinzina Littrow) așezată în spatele prisme. În felul acesta, dispersia este dublă în comparație cu dispersia unui sistem Wadsworth prevăzut cu o prismă de aceeași dimensiuni. Dispozitivul Littrow, în care oglinda 3 are dublul rol de colimator și obiectiv de focalizare, constituie un *sistem autocolimator*.

În afară de îmbunătățirea esențială a dispersiei, în acest sistem se realizează o scurtare importantă a drumului optic. Selecționarea succesivă a diferitelor lungimi de undă la fanta de ieșire se face prin rotirea oglinzii Littrow. Doarece dispersia variază mult cu lungimea de undă, respectiv cu frecvența, obținerea unei scări liniare în  $\lambda(\mu)$ , respectiv  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) condiționează variația corespunzătoare a deplasării unghiulare a oglinzii. Aceasta se realizează cu ajutorul unei pârghii al cărei braț urmărește profilul calculat al unei came (v. fig. 11.24). Același sistem poate fi adaptat pentru rețea suprimându-se prisma și oglinzina Littrow. Selecționarea diferitelor lungimi de undă prin fanta de ieșire se realizează prin rotirea corespunzătoare a rețelei.

Recent a fost revizuit și adaptat *sistemul Ebert* (fig. 11.18,c) care prezintă avantajul utilizării exclusive a oglinzilor sferice și un mai bun randament în energie (cifrele indică în ordine crescătoare mersul razelor).

6. *Caracteristicile optice ale monocromatorului.* Caracteristicile cele mai importante ale unui monocromator sînt: puterea de rezoluție, puterea radiantă monocromatică și gradul de monocromatism al radiației selecționate.

Pentru a izola o radiație riguros monocromatică prin fanta de ieșire a monocromatorului ar trebui ca deschiderea fantei să fie infinit mică. Energia radiației ar fi, însă, în acest caz, de asemenea infinit mică, deci imposibil de măsurat. În practică se stabilește un compromis impus de valoarea limită

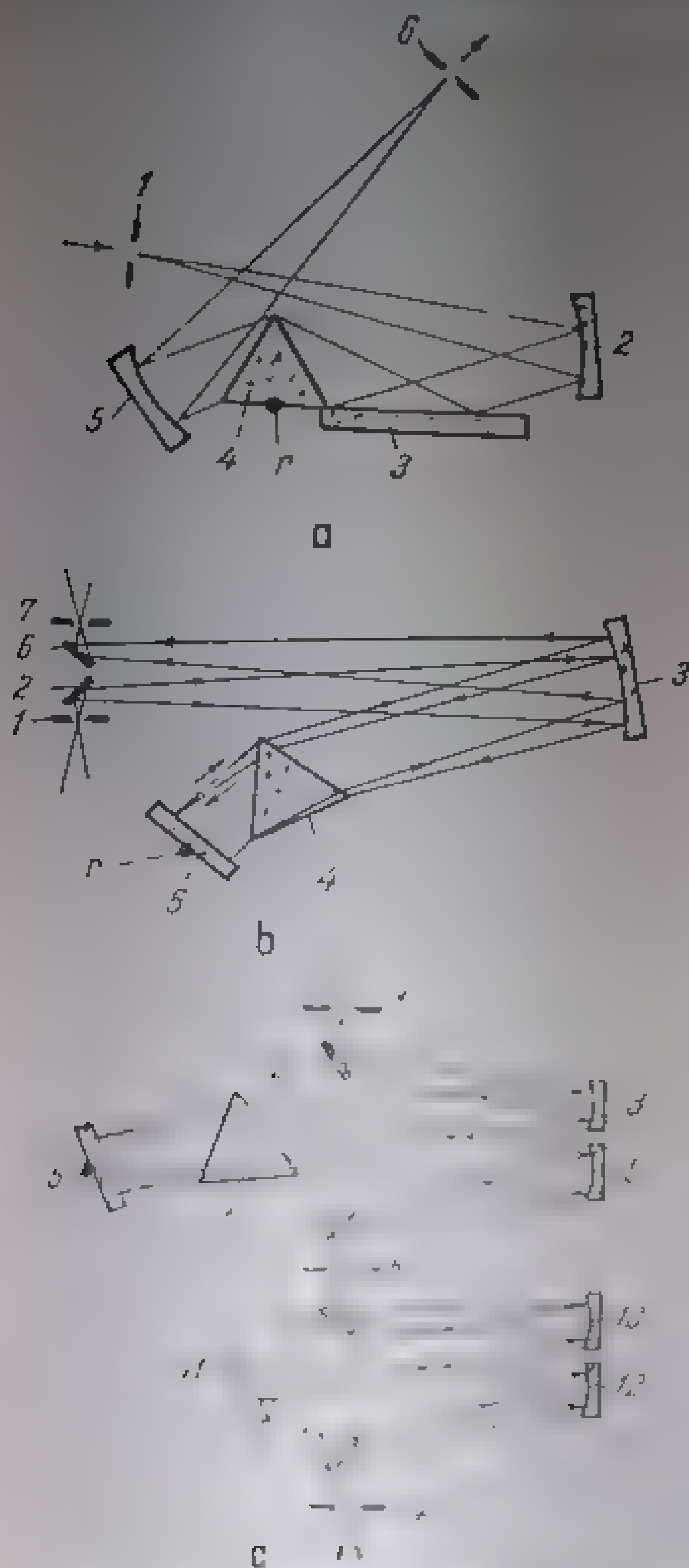


Fig. 11.18. Sisteme de monocromator:  
a - sistem Wadsworth; b - sistem Littrow;  
c - sistem Ebert.

radiației ar fi, însă, în acest caz, de asemenea infinit mică, deci imposibil de măsurat. În practică se stabilește un compromis impus de valoarea limită



a energiei necesare<sup>1</sup>. Dimensiunile fantelor sînt limitate în lărgime de necesitatea selecționării unor benzi spectrale cît mai înguste și în înălțime, de capacitatea de focalizare a sistemului optic (v. desigur, fantelor la p. 115). Lărgimea finită a fantelor este deci în intervalul spectral selecționat de monocromator să fie mai mult sau mai puțin larg, cu alte cuvinte în afară de *frecvența nominală* (frecvența pentru care a fost fixată poziția oglinzii Littrow, a prisme sau a rețelei) se găsesc, în intervalul respectiv, frecvențe inferioare și superioare acesteia.

După cum s-a arătat (v. p. 115), cele două fante ale monocromatorului sînt de obicei egale. Distribuția energiei radiante în cursul suprapunerii imaginii fantei de intrare pe fanta de ieșire poate fi reprezentată printr-un triunghi isoscel (fig. 11.19): atît timp cît imaginea fantei de intrare cade în afara fantei de ieșire, energia radiantă care trece prin fanta de ieșire este nulă; pe măsură ce imaginea fantei de intrare acoperă fanta de ieșire, energia transmisă crește, ajungînd la o valoare maximă în momentul acoperirii totale. Din acest moment, pe măsura deplasării mai departe a imaginii fantei de intrare, energia radiantă scade, devenind nulă în momentul în care fanta de ieșire nu mai este deloc iluminată. Funcția triunghiulară a distribuției energiei radiante în intervalul de numere de undă considerat se numește *funcția fantei*  $\rho(\nu_0, \nu)$ . Jumătate din intervalul de numere de undă corespunzător bazei triunghiului constituie *lărgimea fantei spectrale*. În cazul sistemului Littrow, lărgimea fantei spectrale  $s$  este dată de relațiile:

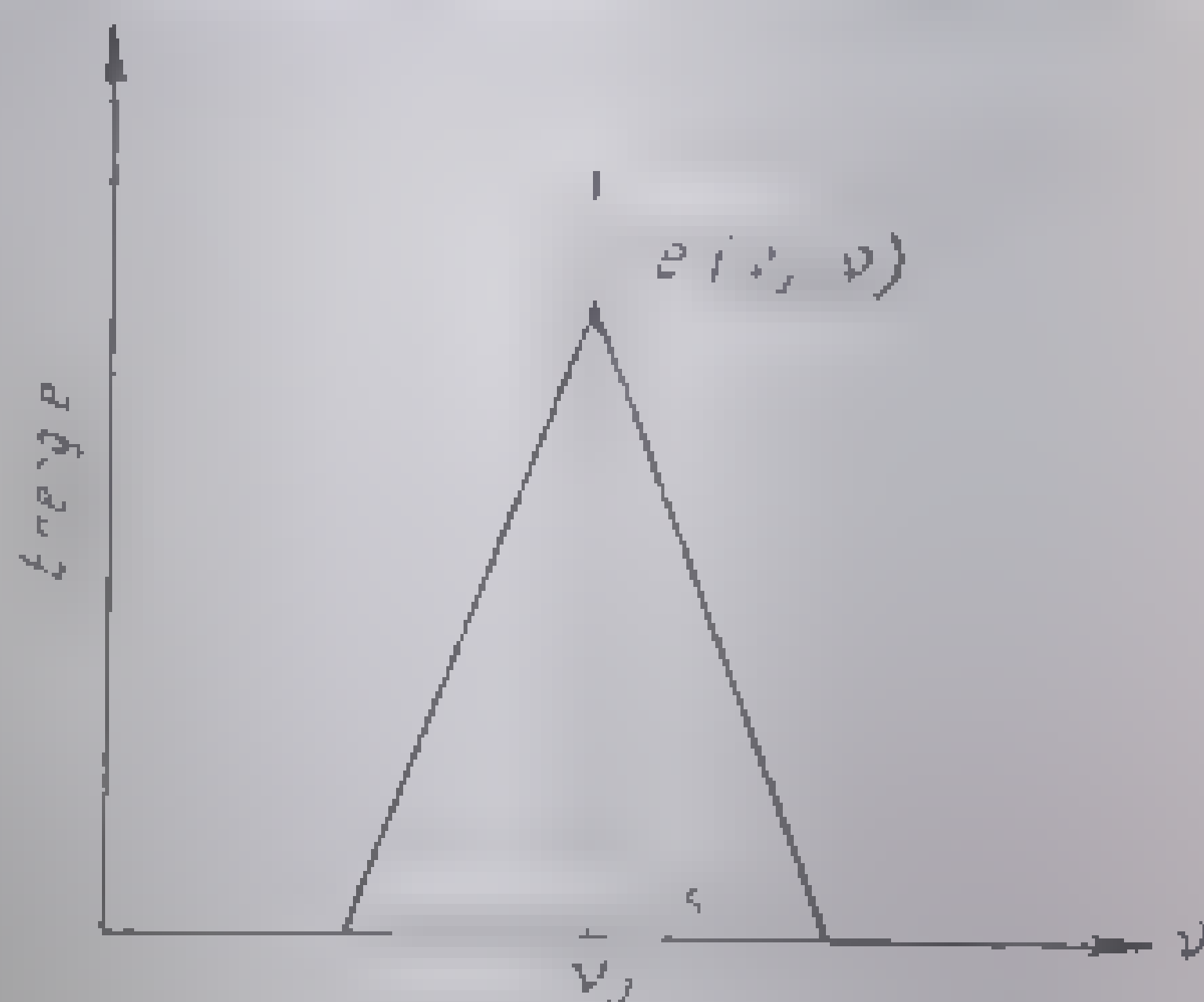


Fig. 11.19. Distribuția energiei radiante în funcție de numărul de undă.  $s$  - lărgimea fantei spectrale.

$$s = \Delta\nu[\text{cm}^{-1}] = \nu^2 \frac{[1 - \frac{n^2 \sin^2(A/2)}{1 \pm \sin(A/2)}]^{1/2}}{(dn/d\lambda)} \cdot \frac{s}{f} + F(S) \frac{\nu}{2b(dn/d\lambda)} \quad (11.22)$$

sau

$$s = \Delta\lambda[\text{cm}] = \frac{[1 - \frac{n^2 \sin^2(A/2)}{1 \pm \sin(A/2)}]^{1/2}}{(dn/d\lambda)} \cdot \frac{s}{f} + F(S) \frac{\lambda}{2b(dn/d\lambda)} \quad (11.23)$$

în care:  $\nu$  este numărul de undă al radiației, în  $\text{cm}^{-1}$ ;

$\lambda$  lungimea de undă, în cm;

$n$  indicele de refracție al prisme la lungimea de undă  $\lambda$ ;

$A$  unghiul de refringență al prisme;

$dn/d\lambda$  dispersia prisme la lungimea de undă  $\lambda$ ;

$S$  lărgimea mecanică (geometrică) a fantei, în cm;

$f$  distanța focală a colimatorului, în cm;

$b$  - lungimea bazei prisme, în cm.

<sup>1</sup> Energia este proporțională cu pătratul suprafeței fantei.

$F(S)$  este o funcție a cărei valoare variază între 0,89 (pentru  $S = 0$ ) și 0,5 (pentru o valoare a lui  $S$  astfel aleasă, încît primul termen să fie egal cu  $\frac{1}{2}(\sin \alpha)^2$ ).

Termenul  $\frac{1}{2}(\sin \alpha)^2$ , denumit *termen Rayleigh*, rezultă din considerarea figurii de difracție a unei fantă infinit mici. Chiar dacă s-ar folosi o radiație riguros monocromatică și o fantă infinit mică nu s-ar putea obține o linie

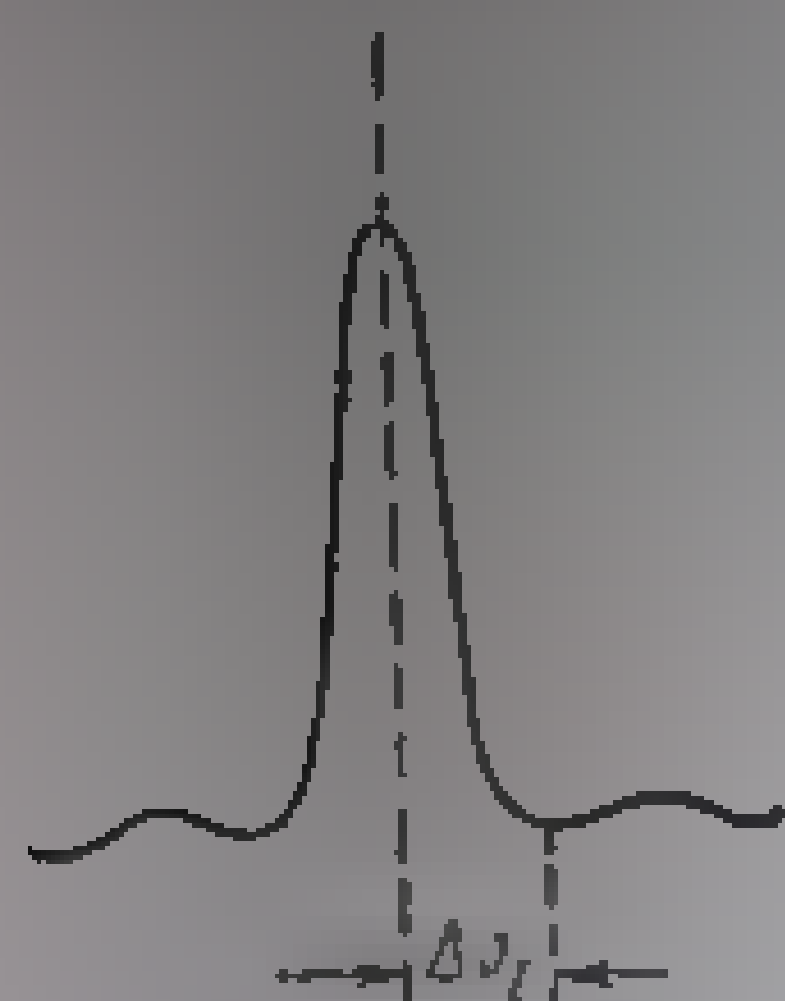


Fig. 11. 20. Lărgimea liniei spectrale.

spectrală infinit de îngustă din cauza figurii de difracție care se formează (fig. 11.20). Cea mai mare parte a energiei monocromatice se concentrează în centrul figurii; ea scade rapid către margini. Distanța  $\Delta\lambda$  de la maximum central pînă la primul minim de energie se numește *lărgimea liniei spectrale*. Valoarea termenului Rayleigh, înmulțită cu 0,89, exprimă limita teoretică a rezoluției spectrale pentru o fantă infinit mică (așa-numita *rezoluție limitată de difracție*). Practic, se realizează lărgimi de fantă spectrală de două-trei ori mai mari. Lărgimea fantei spectrale definește *rezoluția monocromatorului* (intervalul spectral minim la care se mai pot distinge două benzi de absorbție învecinate)<sup>1</sup>. Primul termen al relațiilor (11.22) și (11.23) arată că rezoluția

depinde de dispersia unghiulară, respectiv lărgimea (geometrică) a fantelor (este vorba de așa-numita *rezoluție limitată de energie*); după cum s-a arătat mai sus, termenul al doilea se referă la *puterea de rezoluție teoretică*, dependentă numai de dispersia materialului și de lungimea lăzii prismei.

*Puterea radiantă monocromatică (nominală)  $P$* , pentru o anumită lărgime a fantei spectrale, este dată de relația:

$$P = \frac{I_0 b \Delta D \alpha^2}{f}, \quad (11.24)$$

în care:  $I_0$  — este puterea radiantă incidentă pe fanta de intrare (determinată de calitatea sursei și de sistemul de formare a imaginii);

$b$  — lărgimea fantei;

$\Delta$  — dispersia unghiulară;

$D$  — deschidere absolută (proiecția pe colimator a suprafeței iluminate a prismei);

$\alpha$  — eficiența monocromatorului (factor determinat de pierderile prin reflexie, absorbție în prismă etc., a cărui valoare poate fi de 0,75 în cazul unei construcții bune);

$f$  — distanța focală a colimatorului.

*Puterea radiantă monocromatică* este o caracteristică necesară în compararea aparatelor de diferite dimensiuni.

O altă caracteristică importantă a unui monocromator este gradul de *monocromatism*, care arată în ce măsură radiațiile selecționate la frecvența nominală sînt însoțite de radiații de alte frecvențe, cunoscute *radiații difuze*

<sup>1</sup> Cu aparatul construit de noi se obține o rezoluție de 1 cm<sup>-1</sup>.

**parazite.** Radiațiile parazite sunt la rând de interes în cazul difracției (acelând prisma) datorită unui complex de fenomene: difracție provocată de neuniformitatea patlamașii, de neuniformități ale fețelor optice, neomogenității prismei etc.

După cum se știe (v. p. 112), energia care este  
 roșu este maximă în lumina violetă și  
 înscamnă, pe de o parte, că o sursă de lumină  
 are lungimi de undă care variază într-o gamă  
 este cu atât mai mare, cu cât sursa are o temperatură  
 (în aceste regimuri, se descompune în spectre  
 mai multă energie radiantă care va fi difuzată. Astfel,  
 lungime de undă nominală de 15μ, care este  
 datorită radiațiilor difuze prezente. Din punct de  
 veder modern se acordă o deosebită atenție  
 cromatism. Astfel, la unele aparate de proiecție  
 între 2,5 și 10μ, mai puțin de 0,1% din puterea  
 puțin de 0,5%, iar între 25 și 10μ, mai puțin de 0,1% din puterea

c. **Detectoare.** În majoritatea metodelor de detectare a radiațiilor infraroșii se utilizează receptoare termice în care energia radiantă se transformă, prin absorbție, în căldură. La rîndul ei, căldura dezvoltată în receptor este transformată, în diferite moduri, în impulsuri electrice. Cele mai răspîndite receptoare termice sînt: *termoclementul*, *bolometrul* și *receptorul pneumatic*.

1. *Termoelementul.* În alcătuirea unui termoelement (termocuplu) încă doi conductori metalici diferiți (de exemplu argint și bismut), sudați între ei la unul dintre capete. Capetele libere ale termoelementelor sînt legate, prin conductori obișnuiți, în circuitul unui instrument sensibil pentru măsurarea curentului electric. Dacă se lasă să cadă pe sudura un fascicul de radiații infraroșii, absorbția acestora duce la încălzirea sudurii, în circuit se formează un curent electric proporțional cu diferența de temperatură dintre punctul de sudură și capetele nesudate. Diferența de temperatură și, deci, forța electromotoare rezultată în urma absorbției radiațiilor sînt foarte mici. Efectul poate fi mărit prin reunirea mai multor unități asemănătoare constituindu-se o *pilă termoelectrică*. O parte din suduri formează suprafața receptoare; celelalte suduri constituie punctele reci ale pilei. Pentru a obține o creștere cît mai mare a temperaturii la locul sudurilor respective se concentrează cît mai mult fasciculul de radiații pe suprafața receptoare, foarte mică, a termoelementului, cu ajutorul unei lentile de KBr sau CsBr. Pentru a da un răspuns cît mai rapid, termoelementul trebuie să aibă o inerție termică (deci o constantă de timp)<sup>1</sup> cît mai mică.

2. *Bolometrul*. Elementul principal în construcția unui bolometru este o punte Wheatstone (v. fig. II.21) în care  $R_1 = R_3$ ,  $R_2 = R_4$  și  $R_1 \ll R_2$ . Rezistența  $R_G$  a galvanometrului trebuie să fie cât mai mică. Puntea este astfel echilibrată, încît galvanometrul montat în punte să nu indice trecerea unui curent.

<sup>4</sup> Prin constantă de timp se înțelege timpul necesar pentru ca indicatorul instrumentului de măsură să revină, după întreruperea transferului, la 1 % (cuma 0,7) din valoarea stabilită în momentul întreruperii.

electric. În momentul absorbției radiațiilor incidente, rezistența  $R_1$  se modifică din cauza încălzirii și la capetele punții ia naștere o diferență de potențial proporțională cu creșterea temperaturii. Tensiunea electrică este astfel o măsură a energiei radiațiilor. Ca și termoelementul, bolometrul trebuie să aibă, evident, o constantă de timp cât mai mică.

3. *Receptorul pneumatic.* Receptorul pneumatic este construit pe baza principiului termometrelor cu gaz (v. fig. II.22). Un gaz închis în camera

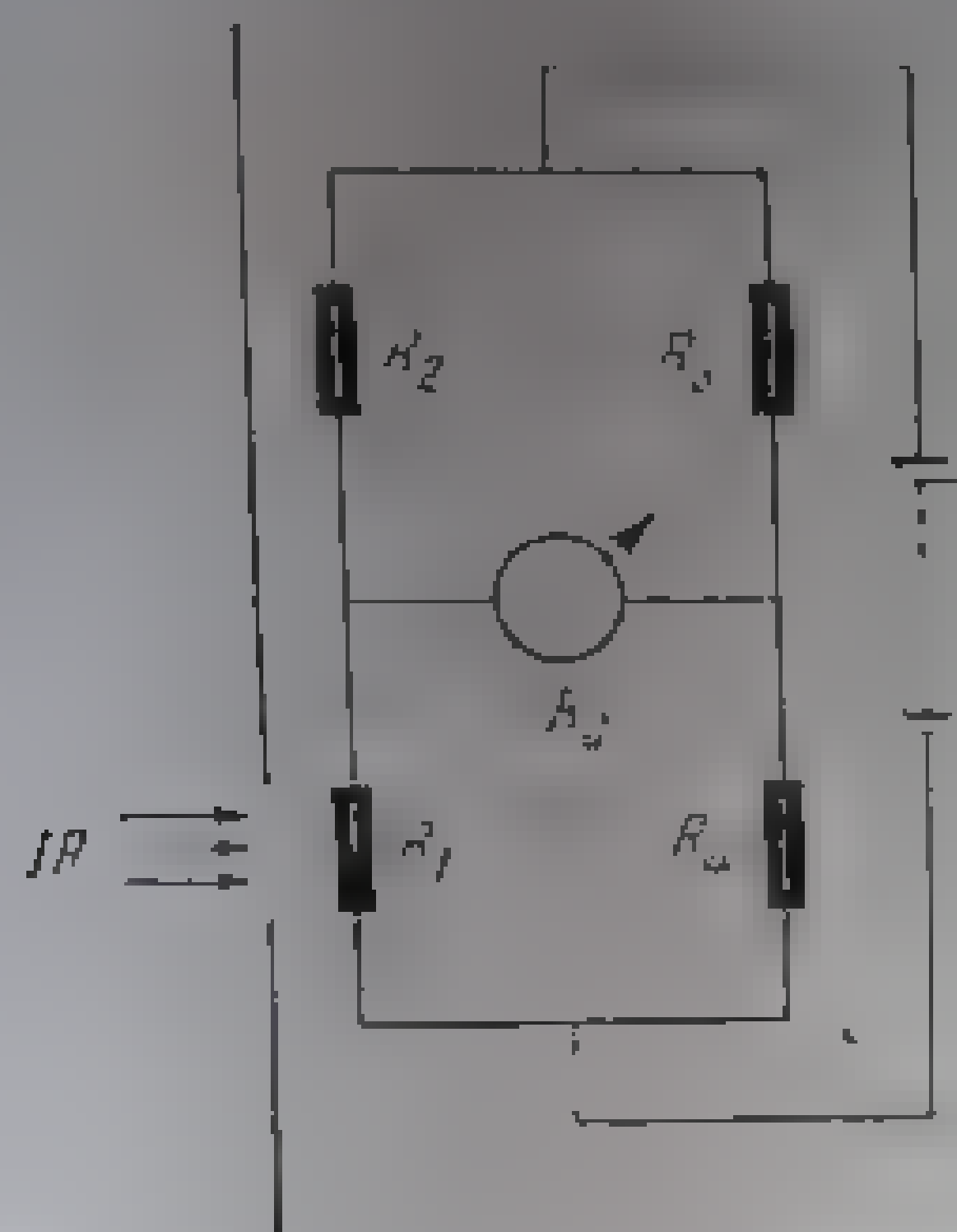


Fig. II. 21. Schema de principiu a unui bolometru.

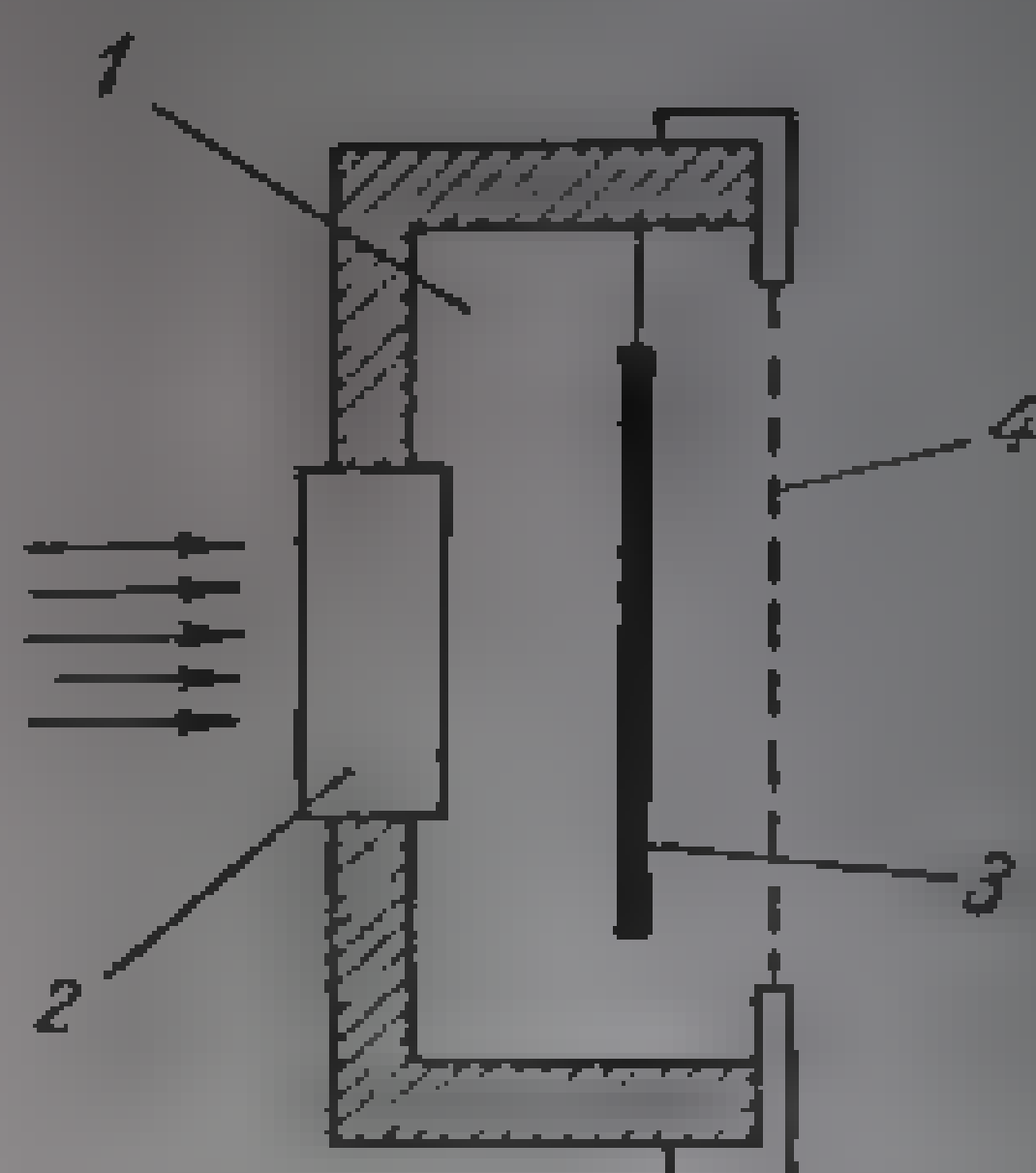


Fig. II.22. Schema de principiu a unui receptor pneumatic.

are un gaz care se dilată în momentul absorbției radiațiilor care pătrund în încăpere prin fereastra 2. Gazul se încălzește prin intermediul unui corp absorbant 3 situat în aceeași cameră. Peretele 4 este constituit dintr-o membrană subțire, elastică. La unele sisteme, membrana constituie armătura mobilă a unui condensator electric a cărui capacitate variază în funcție de poziția membranei, care este deplasată de radiații incidente. La alte sisteme (de ex. la detectorul Golay), membrana constituie o oglindă flexibilă care reflectă, printr-un sistem optic adecvat, o cantitate mai mare sau mai mică din radiațiile unei surse auxiliare (lămpă cu filament de wolfram). O celulă fotoelectrică recepționează aceste radiații și le transformă în impulsuri electrice proporționale cu puterea radiațiilor infraroșii intrate prin fereastra 2.

4. *Amplificatorul și înregistratorul<sup>1</sup>.* Energia radiantă care cade pe suprafața receptoare a detectorului termic este extrem de mică ( $<10^{-8}$  W). Diferențele de energie corespunzătoare diferențelor de absorbție între probă și referență sunt și ele mai mici (circa  $10^{-10}$  W). Eficiența conversiei puterii radiante în putere electrică este de asemenea redusă; drept consecință, impulsurile electrice emise de detector au amplitudini extrem de mici ( $10^{-6}$ — $10^{-9}$  V).

<sup>1</sup> Vezi, de exemplu, lucrările de fizică electronică în tehnica înregistrării automate a spectrelor, publicate în *Proceedings of the Symposium on Electronics for Spectroscopists*, editată de C. G. Cannon, Interscience, 1960.

Pentru înregistrarea automată este necesară o amplificare puțin (de ordinul  $10^{10}$  ori). Modularea fascicului luminos la acest nivel, permis utilizarea, cu adaptările necesare, a amplificatoarelor electronice de curent alternativ, obișnuite. Evoluția prin disimularea de zgomotul de fond inerent detectoarelor, pentru obținerea unui raport semnal-zgomot este totuși cere o tehnică deosebită. În această privință s-au făcut recent excepționale progrese datorită faptului că amplificația semnalelor necesare este realizată prin metode importante ale tehnicii, geofizice și medicale.

Una dintre problemele specifice este trecerea de la rezistența interioară foarte mică a receptorului termic la rezistența de intrare, foarte mare, a amplificatorului. Această trecere se face prin intermediul unui preamplificator alcătuit dintr-un transformator de tip special, care reduce la minimum înaintea intrării în prima treaptă de amplificare. Preamplificatorul este foarte sensibil la șocuri și influențe de câmp electromagnetic. De aceea, este necesară o ecranare perfectă și o bună protecție mecanică (în multe cazuri acest dispozitiv este suspendat pe arcuri spirale). Amplificatorul propriu-zis este precedat de o serie de filtre antiparazite. Schemele de amplificator diferă în funcție de modul în care se înregistrează spectrul.

Semnalul amplificat acționează un milivoltmetru înregistrator de tip obișnuit, bazat pe principiul compensației, sau un alt sistem de înregistrare.

e. **Schema optico-mecanică a unui spectrofotometru cu prismă.** Pentru descrierea principiului și modului de funcționare a unui spectrofotometru cu



Fig. 11.23. Spectrofotometrul automat UR-10 (Carl Zeiss - Jena).

prismă se redă în fig. 11.24 schema spectrofotometrului automat UR-10 (Carl Zeiss-Jena) al cărui aspect exterior este dat în fig. 11.23.





probei, fie prin cav. de referință, drumul opt. reflectându-se într-un număr egal de oglinzi. Sistemul pentru formarea imaginii este astfel alcătuit încît și deformările de imagine sa fie egale și simetrice. Într-o cav. de frangere de limitare este formată în planul de simetrie al prisme 16 cu ajutorul lentilei de bromură de potasiu 12, al oglinzii plane 11 și al oglinzii concave 13. Deformarea în oglinzi (vezi p. 116) se corectează prin alegerea de undă de 20  $\mu$ . După reflectare în oglinda Littrow 17, razele pot fi reflectate o dată pe sticlă și revin, sub un alt unghi, la oglinda 11, iar în interiorul oglinzii 18 formează spectrul în planul unde deosebit de clar, razele răscolite cromatice care trec prin lentă concavă pe orizontală 19, pe perie oglinzită 21 și, în cele din urmă, pe oglinda convexă 22. Această oglindă, mesurată de 7,5 ori imaginea fantei de ieșire pe care o proiectează pe fereastra termocuplului 23, constituită dintr-o lentilă de bromură de potasiu, situată într-o deschidere în centrul oglinzii 21. Lentila nu se poate mișca de două ori în aceeași direcție, astfel încît energia radiantă este puternic concentrată pe suprafața receptoare a termoelementului. La timpul înregistrării, oglinda Littrow este rotită astfel încît spectrul proiectat de oglinda 19 se învîrte și se proiectează pe fața fantei de ieșire în ordinea crescîndă a numerelor de undă. Deoarece dispersia prismei nu este constantă, o rotire uniformă în timp a oglinzii Littrow ar duce la obținerea unei înregistrări neliniare a lungimilor de undă. Pentru liniarizare, rotirea oglinzii este comandată prin intermediul unei pîrghii de către cama 17a al cărei profil mpreună oglinzii, viteze unghiulare variabile în funcție de dispersia prismei. Cama de liniarizare are trei profile corespunzătoare celor trei prisme (KBr, NaCl și LiF) a căror schimbare se face automat de către motorul 16a, pus în funcțiune prin trei contacte aflate sub camă în dreptul fiecărei schimbări de profil. Motorul 17b acționează, prin intermediul unei cutii de viteză, rotirea camei pentru înregistrarea spectrului cu una din vitezele: 1, 12, 32, 50, 150 sau 100 cm<sup>-1</sup>/min și totodată prin intermediul unei alte cutii de viteză dispozitivul de deplasare (cu una din vitezele 1, 12, 32, 50, 150 sau 100 mm/100 cm<sup>-1</sup>) a hîrtiei înregistratoare. Diafragma 25, care egalează intensitatea celor două fascicule, este acționată de motorul 25a prin intermediul unui ambreiaj electromagnetice cu dublu sens dirijat de amplificatorul 24. Penița înregistratorului este cuplată cu diafragma 25; poziția sa arată, pe ordonată, transmisia probei în procente. Viteza de parcurgere a scării măsurată prin timpul necesar peniței pentru a parcurge ordonata de la un capăt, la altul, se numește răspunsul peniței și este reglabilă cu ajutorul unei cutii de viteze; se pot selecționa răspunsurile: 1, 12, 32, 50, 130 sau 400 s. Diafragma de corecție 26 poate atenua fasciculul probei în scopul stabilirii liniei de transmisie 100%.

Fanta de intrare și fanta de ieșire au deschiderile întotdeauna egale. În grupul mecanic al fantelor, un sistem de came cu profile corespunzătoare celor trei prisme (KBr, NaCl și LiF) asigură automat variația lărgimii fantelor, astfel încît de-a lungul întregului spectru să se mențină cît mai constantă puterea radiantă  $P_0$  a fasciculelor neatenuate. Există trei astfel de came care permit utilizarea a trei programe de fantă. În regiunile spectrale în care bi-oxidul de carbon și vaporii de apă atmosferici absorb puternic nu este posibilă o echilibrare a pierderilor de energie. Pentru măsurări precise în aceste regiuni

este necesar să se înlocuiască aerul din aparat cu azot uscat. În acest scop se introduce azot în conductele speciale cu care este prevăzut aparatul. Spațiul cuprins între fanta de intrare și termoelement este menținut în permanență uscat, la o temperatură constantă de 35°C, cu ajutorul unei instalații de aer condiționat.

Sistemul care formează imaginea sursei în planul fantei de intrare a monocromatorului și care include dispozitivul de egalizare optică a intensității celor două fascicule constituie așa-numita *unitate fotometrică*. Precizia fotometrică depinde, în primul rând, de egalitatea din toate punctele de vedere a celor două fascicule și de liniaritatea diafragmei de egalizare optică. Drumurile optice corespunzătoare trebuie să fie deci egale și simetrice, implicând fiecare un număr egal de oglinzi. Folosirea aproape exclusivă a oglinzilor metalice se datorește faptului că acestea nu prezintă aberații cromatice, au o mare putere reflectantă (oglinzile de aluminiu reflectă circa 96% din radiațiile incidente, iar cele de aur, până la 99%) și o bună rezistență mecanică și chimică. Lentilele prezintă aberații cromatice; materialul din care sunt confecționate (KBr, CsBr etc.) este puternic higroscopic și are o slabă rezistență mecanică și chimică. Astfel de lentile se pot deforma în timp prin *curgere* la rece.

Egalitatea intensității celor două fascicule trebuie asigurată și prin folosirea, pe cât posibil, a aceleiași regiuni din suprafața sursei deoarece starea suprafeței radiante are un rol important în procesul de emisie și este posibil ca două regiuni învecinate să aibă puteri radiante diferite. Unii constructori

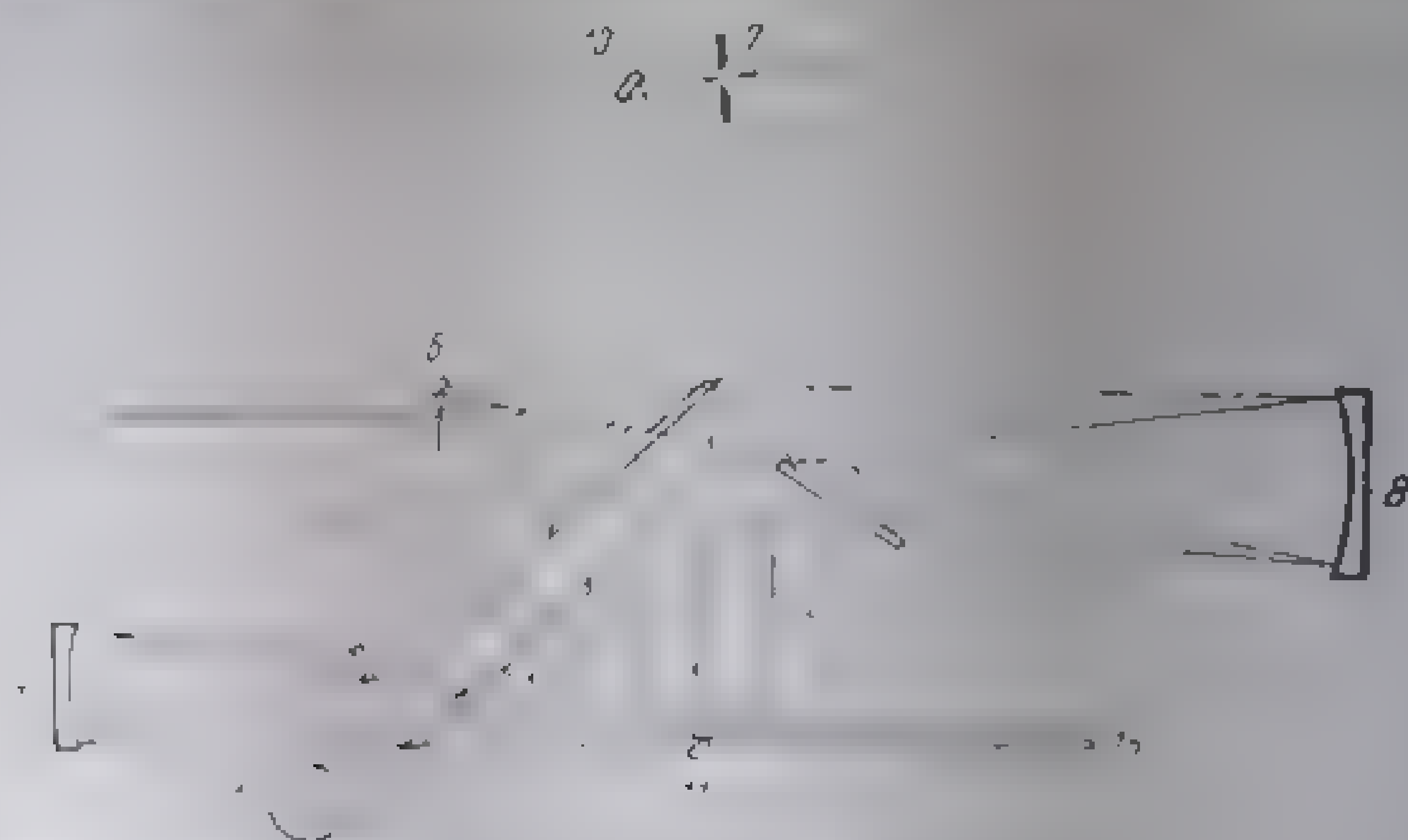


Fig. 11.25. Schema unei unități fotometrice total simetrice (Unicam SP 100, PYP Ltd, Cambridge).

se poate utiliza și scenă de *unitate fotometrică total simetrică* în care elementele sistemului optic sunt astfel dispuse încât se folosește pentru formarea celor două fascicule o singură zonă din suprafața sursei. În fig. 11.25 este reprodusă schema unei unități fotometrice total simetrice. Fasciculul emis de

cursa 1 este reflectat de oglinda plană 2 și de oglinda concavă 3 în planul oglinzii-sector 4 (v. fig. 11.3). Această oglindă este paralelă cu oglinda-sector 5 care se rotește cu aceeași frecvență, dar în opoziție de fază, astfel încât cind fasciculul este reflectat de oglinda 4, trece prin cuva de referință 13, se reflectă în oglinda 6 și este lăsat să treacă prin sectorul liber al oglinzii rotative 5 spre fanta de intrare 7 a monocromatorului, prin intermediul oglinzilor 8, 9 și 10. În faza următoare, oglinda-sector 4 lasă să treacă razele



Fig. 11. 26. Spectrofotometrul automat Cary-White 90

care se reflectă în oglinda 11, trec prin cuva probei 12, apoi sînt trimise spre monocromator de sectorul reflectant 5, prin intermediul aceluiași oglinzi, 8, 9 și 10. Diafragma 14 este diafragma de măsură; diafragma de corecție 15 poate atenua fasciculul probei în scopul stabilirii liniei de transmisie 100%.

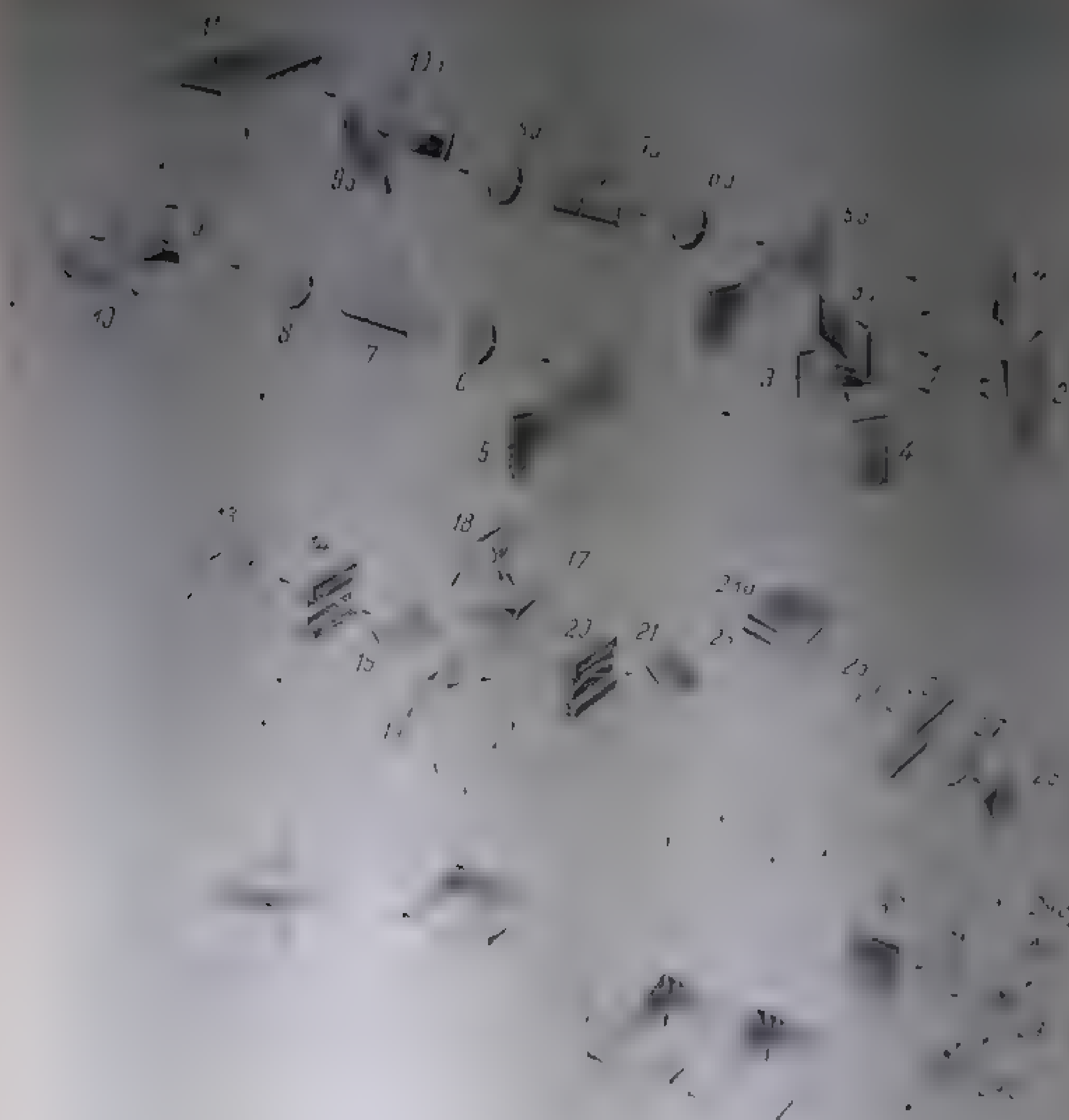


Fig. 1. Schema optică a spectrofotometrului Cary-White 90.

Este evident că pentru obținerea unei funcționări perfecte a oglinzilor sector  $L$  și  $L'$  este necesară o foarte bună realizare a componentelor, precum și realizarea într-un alt grad de precizie fotometrică.

f. Schema unui spectrofotometru cu rețea. Așa cum s-a arătat la descrierea rețelelor, monocromatorul cu rețea implică o dispunere preliminară prin

prismă sau utilizarea unor filtre pentru a evita suprapunerea spectrelor de diferite ordine (v. p. 124). În funcție de construcție se realizează două tipuri de spectrofotometru (Cuv-White 50 (fig. II.26) și II.27). Radiația emisă de lampa Nernst 1 este reflectată de colimatorul 2 pe suprafața oglinzii cilindrice 3 și 3a care împart fasciculul în două și dirijează fiecare fascicul separat către oglinzile cilindrice 4, respectiv 4a. Aceste fascicule sunt dirijate către modulatorii 5 și 5a care se rotesc cu  $13\frac{1}{3}$  r.p.m. (200 cps). Fasciculele astfel modulate sunt compuse din fasciculele subțiri de bromură de potasiu 6 și 6a și trec prin cuvele pentru analiza și referință 7a. Compunentul de modulație este separat și fasciculele sunt recombinate la fasciculelor prin ferestre 8 și 8a. Prin aceste ferestre, cele două fascicule ajung la oglinzile sferice 9 și 10, respectiv 9a și 10a, care prin intermediul oglinzii asigură recombinarea lor într-un singur fascicul. Acest fascicul este apoi reflectat de oglinzile 12 și 13 spre fanta de intrare în colimatorul 14 prin fanta de intrare, fasciculul ajunge la compensatorul de aberrații 15, apoi este reflectat de către colimatorul 16 spre prisma de bromură de potasiu 17 în care are loc dispersia. Radiațiile retrinse în prisma de către oglinda Littrow 18 sunt dispersate a doua oară și ajung din nou la colimatorul 16 care le reflectă spre compensatorul de aberrații 19. De aici, fasciculul corectat trece mai departe prin fanta intermediară 20, este din nou corectat de compensatorul de aberrații 21 și este dirijat apoi de către colimatorul 22 spre rețeaua 23 (sau 23a, în funcție de domeniu). Radiațiile dispersate de rețea ajung la colimatorul 24. Fasciculul paralel se reflectă în compensatorul de aberrații 25. Radiațiile monocromatice selecționate prin fanta de ieșire 26 trec prin lentila de câmp 27, se reflectă în oglinda plană 28, apoi cad pe una din suprafețele reflectante 29, 29a sau 29b (în funcție de domeniu). Oglinda sferică 30 condensează fasciculul pe suprafața receptoare a detectorului 31. Sistemul electronic al aparatului separă semnalele electrice corespunzătoare celor două fascicule, prin intermediul unor circuite oscilante acordate pe frecvențele de  $13\frac{1}{3}$ , respectiv  $26\frac{2}{3}$  Hz, apoi înregistrează raportul  $P/P_0$  (ratio-recording spectrophotometer).

## 1. Definiții și măsuri fotometrice. Legile absorbției

Se consideră un fascicul paralel de radiații monocromatice care traversează o substanță limitată la grosimea  $l$  de către ferestrele cu fețe plan-paralele ale unei cuve (v. fig. II.28). Slăbirea puterii radiante inițiale  $P_1$  a fasciculului pînă la valoarea finală  $P_0$  este provocată de reflexiile pe suprafețele de separare între diferitele medii, de difuziunea pe aceste suprafețe și în medii respective, de absorbția în ferestre și în substanța de analizat. Dacă se consideră numai absorbția în substanța de analizat, raportul dintre puterea radiantă  $P$  transmisă de substanță și puterea radiantă incidentă  $P_0$  se numește *transmisie* ( $T$ ). În majoritatea măsurărilor spectrofotometrice se folosește transmisia procentuală:  $\%T = 100 T = 100 P/P_0$ . Raportul  $(P_0 - P)/P_0$  se numește *absorbție* ( $Abs$ ):  $\%Abs = 100 Abs = 100 (P_0 - P)/P_0$ ;  $Abs = 1 - T$  (v. și p. 107). Raportul  $P_0/P$  se numește *opacitate*.

**a. Legea Lambert-Bouguer.** Lambert și Bouguer au arătat că absorbția radiațiilor monocromatice într-o substanță omogenă, izotropă, depinde de lungimea de undă a radiației, de natura substanței și de grosimea  $l$  a stratului parcurs de radiații sub o incidență normală. Scăderea puterii radiante după parcurgerea unui strat de grosime infinit mică  $dl$  este proporțională cu puterea radiantă a fascicului incident și cu grosimea  $dl$  a stratului parcurs:

$$dP_0 = -\alpha P_0 dl. \quad (11.25)$$

Constanta de proporționalitate  $\alpha$  se numește *coeficient de absorbție*; ea este o caracteristică a substanței, independentă de dimensiunile probei. Integrând expresia (11.25) în domeniul cuprins între limitele grosimii de strat zero (la care puterea radiantă este  $P_0$ ) și  $l$  (la care puterea radiantă este  $P$ ) se obține:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_0}{P_0} = -\alpha \int_0^l dl, \quad (11.26)$$

de unde rezultă:

$$-\ln \frac{P}{P_0} = -\ln \frac{P_0}{P} = -\ln \frac{1}{I} = \alpha l, \quad (11.27)$$

sau

$$P = P_0 e^{-\alpha l}. \quad (11.28)$$

Utilizînd logaritmi zecimali, relația de mai sus devine:

$$P = P_0 10^{-\alpha' l} \quad (11.29)$$

$\alpha'$  se numește *coeficient de extincție* ( $\alpha' = 0,4343 \alpha$ ;  $\alpha = 2,303 \alpha'$ ). Din relațiile (11.28) și (11.29) reiese că  $\alpha$ , coeficientul de absorbție, respectiv  $\alpha'$ , coeficientul de extincție, reprezintă inversul grosimii stratului  $l$  la care puterea radiantă scade la  $1/e$  (cîca 37%), respectiv  $1/10$  din valoarea inițială  $P_0$ . Exponentul  $\alpha' l$  din ecuația (11.29), cîstidul absorbanța  $A$ , numită uneori *densitate optică* (*D. O.*), sau *extincție* (*E*).<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Termenul *extincție* este folosit în limba germană (*Extinktion*); termenul *densitate optică* este folosit în limbile franceză și engleză (*densité optique*, respectiv *optical density*). Denumirea de densitate optică provine din ce în ce mai puțin folosită deoarece prezintă o serie de inconveniente: a) aceeași denumire pentru reprezentarea unei singure mărimi, posibilitatea de înțelesuri diferite  $D$  și  $O$  și anume produsul, în expresiile matematice, posibilitatea confuziei densității optice cu densitatea atunci cînd termenul respectiv este scris *cum est* în termeni de *absorbție* în limbile franceză și engleză este din ce în ce mai puțin folosit și tendința de a se folosi termenul *alternation* standard deoarece, pe de o parte, termenul *extincție* are caracter zecimal corect pe de altă parte, iar pe de altă parte, termenul *absorbție* este confuziv și ambiguitate a găsim în care termenul *absorbție* este folosit pentru a desemna un instrument (de exemplu, rețetantă, relectantă, relectantă, etc.)



$$A = D.O. = E - x'l = \lg \frac{P_0}{P} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (11.30)$$

**b. Legea lui Beer.** În anul 1852, Beer a arătat că absorbția depinde în cele din urmă de numărul de molecule care intercluzază raza electromagnetică. Coeficientul de absorbție  $x$ , respectiv coeficientul de extincție  $x'$ , este deci, suficient pentru deplina caracterizare propriu-zisă a absorbante ale substanței în stare solidă sau lichidă (în care numărul de molecule este constant), dar nu pentru soluții, amestecuri, sau gaze, deoarece numărul de molecule pe unitatea de volum poate varia în funcție de concentrația sau presiune relativă). În aceste cazuri este necesar să se stabilească relația dintre concentrația  $c$  a substanței de analizat și absorbția  $x$  sau  $x'$ . De aceea în condițiile menționate (radiație monocromatică, absorbantă uniformă, omogenitatea probei), numărul de molecule care provoacă absorbția razei devine direct proporțional direct de concentrația (respectiv presiunea) substanței și poate scrie:

$$x = \epsilon c \quad (11.31)$$

$$x' = ac. \quad (11.32)$$

Aceste două relații constituie legea lui Beer;  $\epsilon$  și  $a$  sînt *coeficientul de absorbție*, respectiv *coeficientul de extincție*, raportat la unitatea de concentrație. Coeficientul de extincție  $a$  se mai numește *absorbibilitate*.

Combinînd legea Lambert-Bouguer cu legea lui Beer se obține o expresie unică a ambelor legi:

$$A = \lg \frac{P_0}{P} = ac l, \quad (11.33)$$

cunoscută sub denumirea de *lege Lambert-Beer*<sup>1</sup>.

Dacă se exprimă concentrația  $c$  în  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  și grosimea stratului  $l$  în cm, factorul  $a$  se notează cu  $\epsilon$  și se numește *coeficient molar de extincție*<sup>2</sup>. Dimensiunea lui  $\epsilon$  este  $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Coeficientul molar de extincție la o frecvență dată este o constantă caracteristică substanței, independentă de concentrație. Această constantă se mai numește *absorbanță (extincție) specifică*, deoarece valoarea sa este valoarea absorbantei (extincției) raportată la unitate de concentrație și de grosime de strat<sup>3</sup>.

Legea lui Beer nu este universal valabilă. Ea este aplicabilă, în general, în cazul soluțiilor foarte diluate. Creșterea concentrației poate duce la interacțiuni sau asociații moleculare de diferite feluri (între moleculele substanței

<sup>1</sup> De fapt, formularea legii Lambert-Beer (11.33) are la bază contribuția lui Bouguer, Lambert, Bansen, Roscoe și Beer. Deoarece în marea majoritate a aplicațiilor spectroscopiei în chimie interesează dependența absorbției de concentrație, tendința generală este de a se da acestei legi denumirea simplă: *legea lui Beer*.

<sup>2</sup> Utilizarea simbolului  $k$  pentru absorbibilitate nu este recomandabilă, în primul rînd din cauza posibilității de confuzie cu constanta lui Boltzmann; pe de altă parte, simbolul  $a$  este mult mai sugestiv. În orice caz, dacă absorbibilitatea se exprimă în  $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , simbolul utilizat este  $\epsilon$ , iar termenul respectiv, coeficient molar de extincție. Utilizarea simbolului  $x$  pentru grosimea stratului este criticată din cauza semnificației bine stabilite a acestui simbol în matematică. Utilizarea literei  $l$  este criticată pentru motivul că la măsura de sens litera  $l$  și cifra 1 au același semn.

<sup>3</sup> În literatura de specialitate se mai întâlnesc următorii termeni: *absorbție specifică*, *indice de absorbantă*, *coeficient Bansen*.

sau între acestea și moleculele dizolvantului) care face ca  $\epsilon$  să devină o funcție dependentă de concentrație. Abaterile de la legea lui Beer se mai datoresc faptului că radiațiile izolate de monocromator nu pot fi strict monocromatice datorită, pe de o parte, lărgimii finite a fantelor monocromatorului, iar pe de altă parte, radiațiilor difuze parazite (v. p. 126). Din această cauză exactitatea cu care se determină coeficientul de extincție depinde și de lărgimea fantelor monocromatorului (v. forma și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu, la p. 113).

### 5. Reprezentarea grafică a spectrelor infraroșii.

Reprezentarea grafică a unei caracteristici spectrale a unei substanțe în funcție de frecvența sau de lungimea de undă a radiației cu care interacționează poartă denumirea generală de *spectru*. Natura măsurărilor și domeniul în care acestea au fost efectuate sînt precizate prin termeni specifici. De exemplu, spectrul obținut prin măsurarea emisie unei substanțe la lungimi de undă succesive între 400 și 760 m $\mu$  se numește *spectru de emisie în vizibil* al acelei substanțe; spectrul obținut prin măsurarea absorbției unei substanțe la lungimi de undă succesive în domeniul ultraviolet se numește *spectru de*

*absorbție în ultraviolet* al acelei substanțe. În mod similar se pot defini *spectrele de reflexie*. Deoarece în aplicațiile spectroscopiei moleculare în chimia organică se efectuează, în majoritatea cazurilor, măsurări de absorbție, rezultatele acestor măsurări sînt prezentate sub denumirea simplificată de *spectru în ultraviolet*, în vizibil sau în infraroșu, sau simplu, *spectrul ultraviolet*, *vizibil* sau *infraroșu* al substanței respective.

În cele ce urmează se face o scurtă descriere a diferitelor forme de prezentare grafică a spectrelor de absorbție în infraroșu (spectrelor infraroșu) ale unei substanțe (v. fig. 11,29).

Absorba poate să reprezinte

lungimea de undă  $\lambda$ , frecvența  $\nu'$  sau numărul de undă  $\nu$ . Unitatea de lungime de undă folosită exclusiv este micronul  $\mu$ . Pentru frecvență se utilizează unitatea Hertz (Hz) sau fresnel (f),  $1 \text{ f} = 10^{12} \text{ Hz}$ . Pentru numărul de undă se utilizează unitatea  $\text{cm}^{-1}$ .

Ordonata poate să reprezinte transmisia sau absorbția (în procente), absorbanta (extincția, densitatea optică), coeficientul molar de extincție  $\epsilon$  (la  $1\text{-cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), sau  $\lg \epsilon$ .

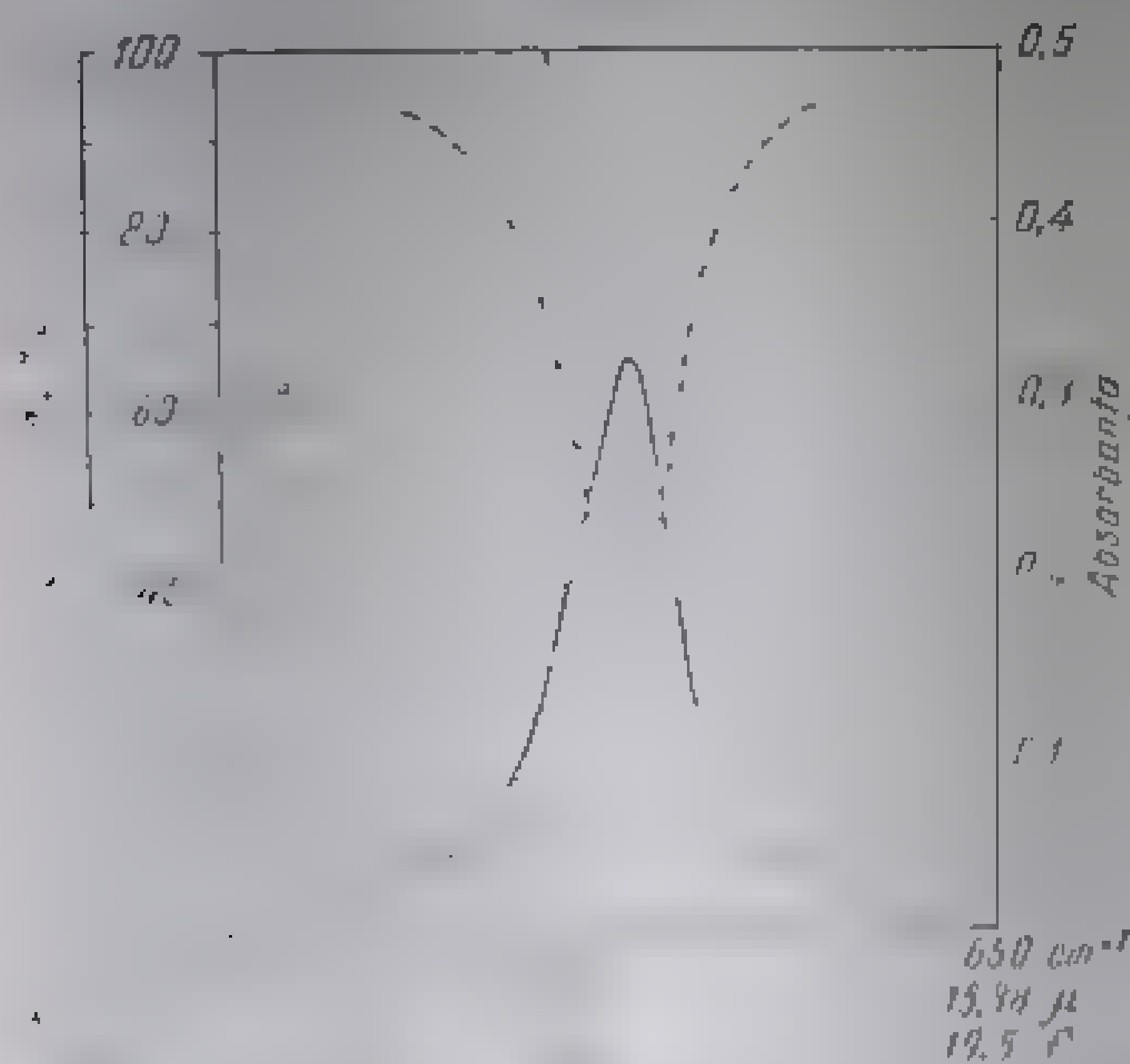


Fig. 11,29. Reprezentarea grafică a unei benzi de absorbție cu diferite scări pe ordonată și abscisă

Datorită unor considerente de ordin tehnic (se obține mai ușor o scară liniară a lungimilor de undă decât a numerelor de undă), multe aparate înregistrează pe abscisă o scară liniară a lungimilor de undă. De aceea, în majoritatea publicațiilor mai vechi poziția benzilor în spectru este determinată prin lungimea de undă la care se produce absorbția maximă. Perfecționarea mijloacelor tehnice a făcut posibilă utilizarea înregistrării a numerelor de undă care este preferată datorită faptului că numărul de undă este o mărime proporțională cu frecvența, deci cu energia vibrațiilor emise, pe de o parte, obținerea unor date directe referitoare la energia de vibrație sau de rotație moleculară, deci la structură moleculară (p. ex. H<sub>2</sub>O, arde, forma benzilor înregistrate este simetrică (ceea ce nu se realizează în cazul prezentării scării liniare a lungimilor de undă).

Din motivele arătate la p. 20, scara liniară a frecvențelor este foarte rar folosită în spectroscopia în infraroșu.

În ceea ce privește ordonata, este evident preferabilă o reprezentare a absorbției (extincției), ca mărime care exprimă într-o formă mai ductivă

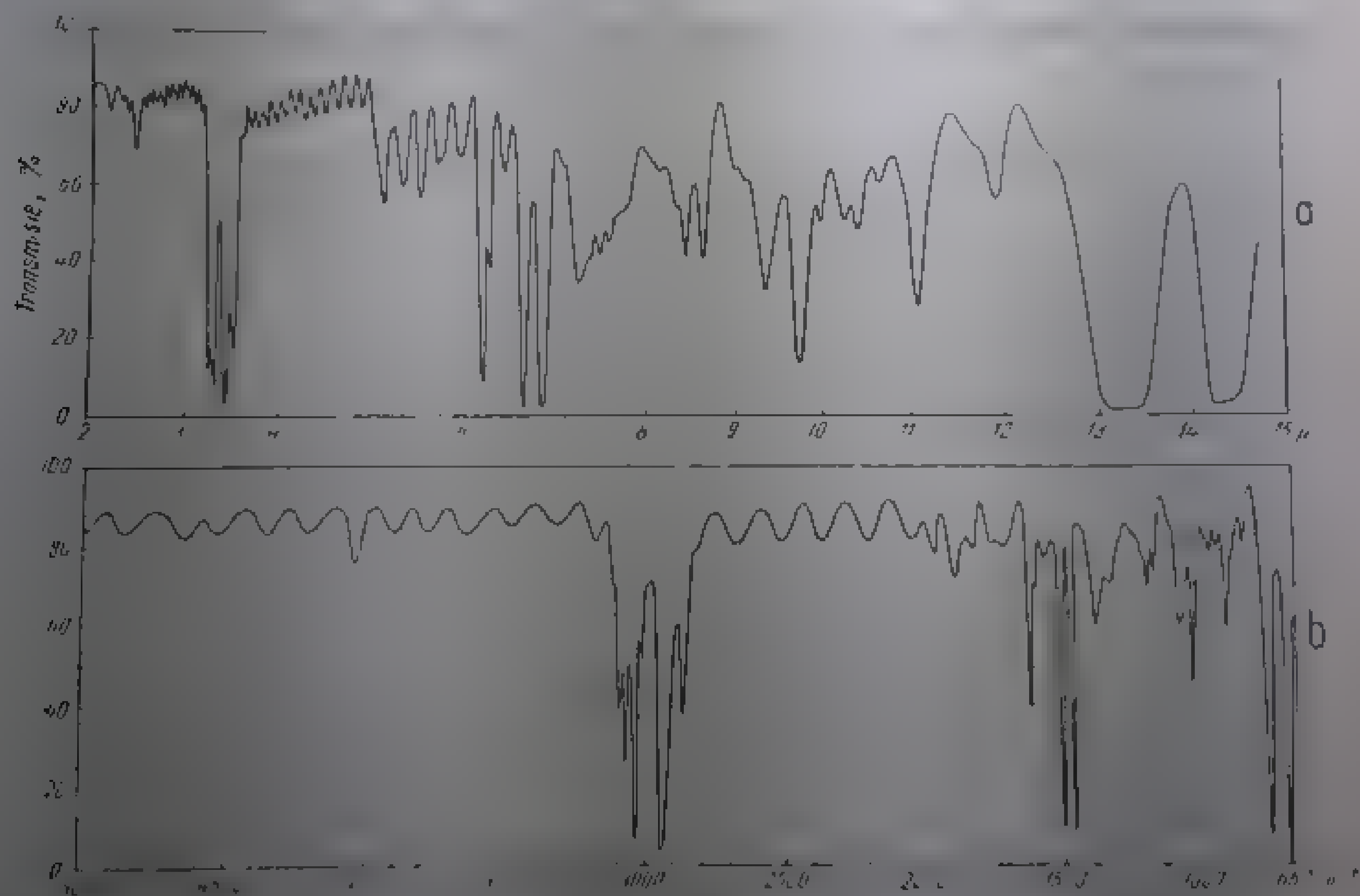


Fig. 11.30. Spectrul infraroșu al unui film de polistiren.

a — cu scara liniară a lungimilor de undă; b — cu scara liniară a numerelor de undă.

interacțiunea specifică a substanței cu radiația electromagnetică. De asemenea, și în acest caz, considerente de ordin tehnic au făcut să fie mai mult utilizată scara de transmisie sau absorbție procentuală (mai ușor accesibilă din punct de vedere constructiv). În ultimul timp, dificultățile înregistrărilor logaritmice au fost înlăturate, astfel încât reprezentarea absorbției pe ordonată

este din ce în ce mai larg răspândită. Coeficientul molar de extincție  $\epsilon$  se utilizează, în unele reprezentări grafice, pentru compararea absorbției soluțiilor pe baza concentrației molare. Uneori se utilizează logaritmul acestui coeficient ( $\lg \epsilon$ ) în scopul de a include în același grafic benzi care prezintă diferențe mari de absorbanță sau în scopul de a se prezenta independent

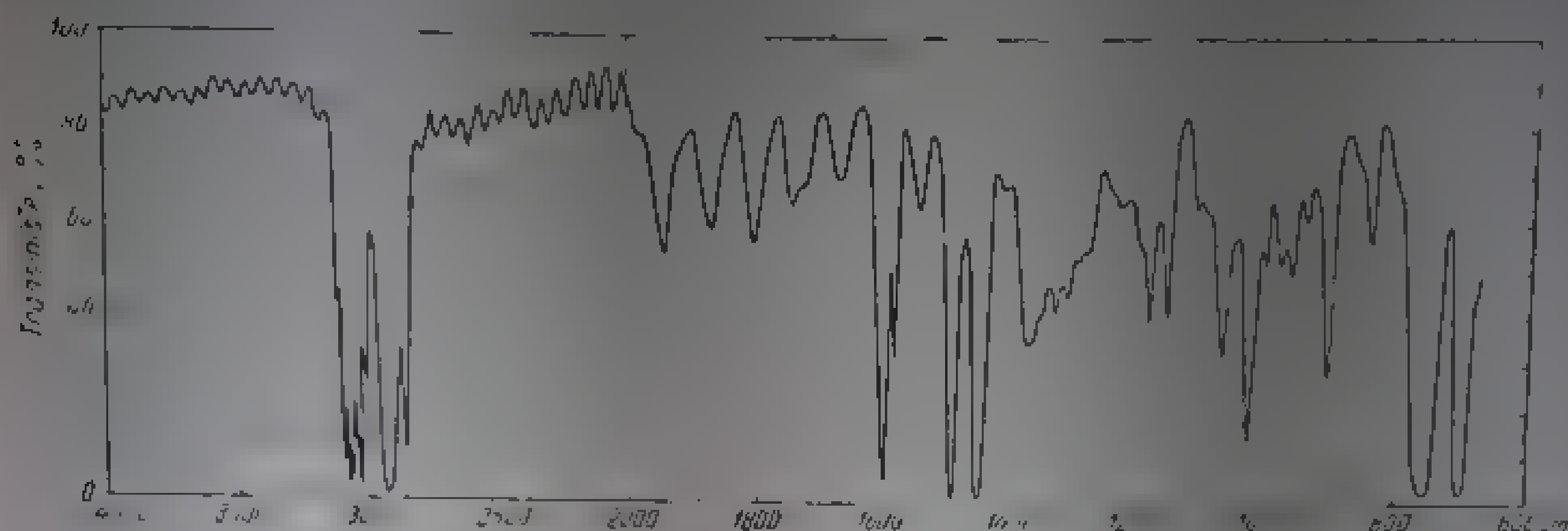


Fig. 11.31. Spectrul infraroșu al polistirenului având abscisa restrinsă în regiunea 2000–1000  $\text{cm}^{-1}$ .

de concentrație și grosimea stratului, forma specifică a anumitor benzi (acest mod de reprezentare este obișnuit mai ales în ultraviolet). În unele cazuri, pentru definirea mai exactă a frecvenței benzilor suprapuse, se utilizează derivata întâi sau a doua a curbei de absorbție.

Dacă se utilizează scara liniară a lungimilor de undă (v. fig. 11.30, a), benzile se răresc și devin largi pe măsură ce apar la lungimi de undă mai mari. Dacă se utilizează scara liniară a numerelor de undă, acest dezavantaj dispăre (v. fig. 11.30, b). Extinderea prea mare a regiunii 1000–2000  $\text{cm}^{-1}$  poate fi evitată prin reducerea corespunzătoare a scării în această regiune (v. fig. 11.31).

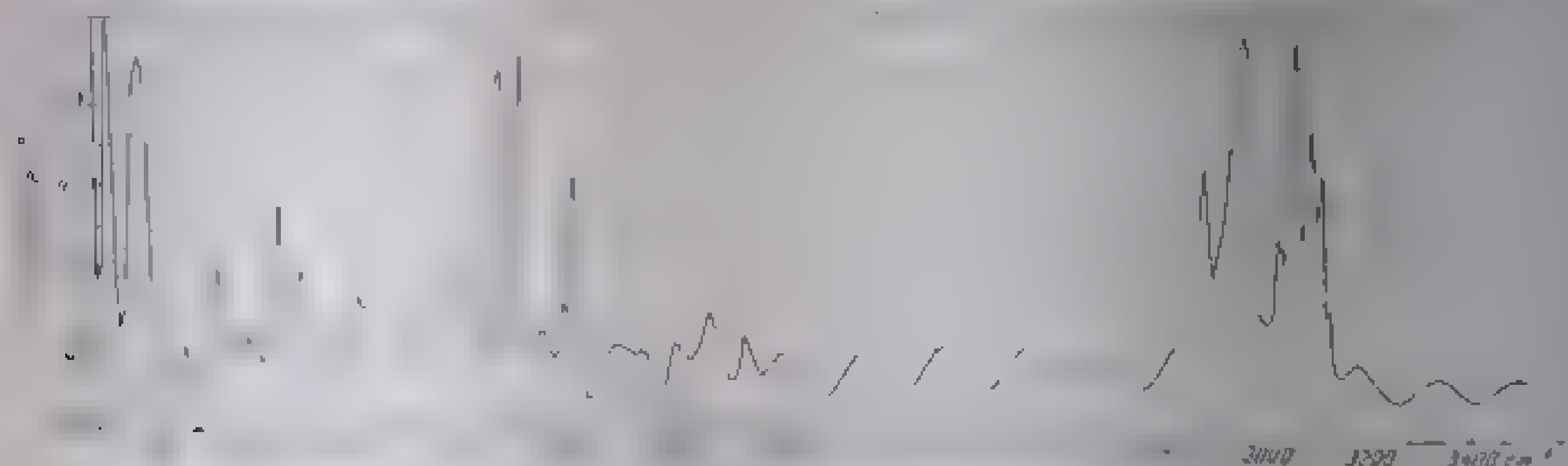


Fig. 11.32. Spectrul infraroșu al polistirenului înregistrat cu prisma de NaCl (1000–2000  $\text{cm}^{-1}$ ) și cu KBr (200–3600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Reprezentarea obișnuită în ordinea crescătoare a numerelor de undă (v. fig. 11.30, b și 11.31) a fost probabil impusă de tradiția reprezentării spectrelor în ordinea crescândă a lungimilor de undă; ordinea crescândă a numerelor de undă este totuși mai firească (v. fig. 11.32). Pe de altă parte este puțin

firească reprezentarea maximelor de absorbție ca minimum de transmisie (fig. II.30 și II.31); este adevărat că ceea ce se măsoară de obicei este *transmisia procentuală*, dar deoarece fenomenul care interesează este absorbția radiațiilor în substanță, este mai logic să se inverseze ordonata pentru ca benzile de absorbție să apară ca maxime. În felul acesta reprezentarea grafică a spectrului este mult mai sugestivă (v. fig. II.32). Din motivele arătate, în această lucrare, spectrele se prezintă ca în fig. II.32.

#### 6. Forma și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu

Descrierea precisă a unei benzi de absorbție se face reprezentând coeficientul molar de extincție  $\epsilon$  în funcție de numărul de onde  $\tilde{\nu}$  (v. fig. II.33,a). Lărgimea benzi este caracterizată prin intervalul de numere de undă  $\Delta\nu_{1/2}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) acoperit de bandă la nivelul de intensitate  $1/2 \epsilon_{\nu_{max}}$ . Mărimea  $\Delta\nu_{1/2}$  se numește *semilărgimea (reală) a benzi*. Din cauza lărgimii finite a fantelor, forma observată a benzi este diferită de forma reală; semilărgimea aparentă  $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$  crește în timp ce  $\epsilon_{\nu_{max}}^{(a)}$  scade pe măsură ce lărgimea fantei spectrale

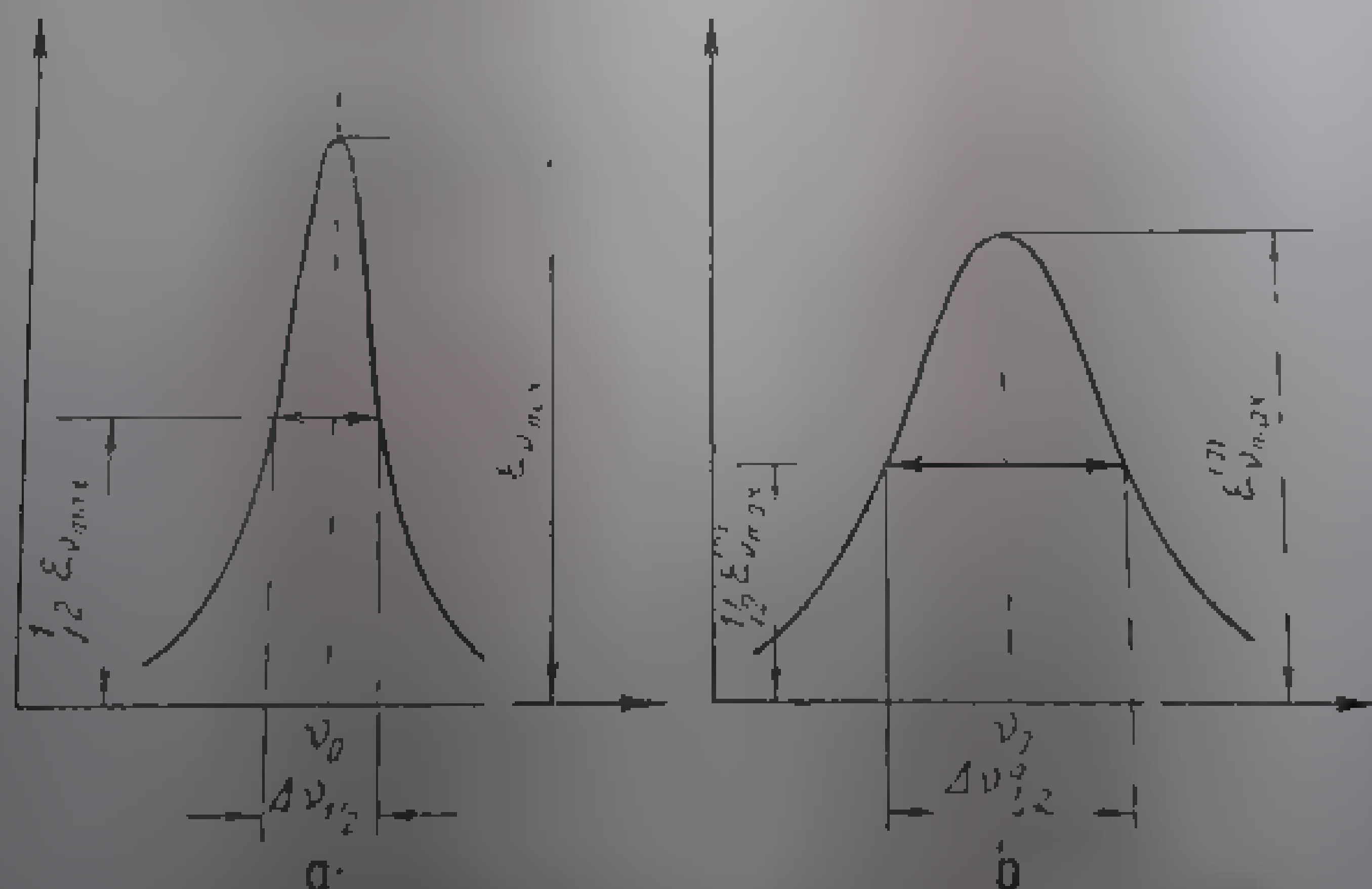


Fig. II.33. Forma și intensitatea unei benzi de absorbție în infraroșu:  
a - forma reală; b - forma aparentă, determinată de lărgimea finită a fantelor.

crește (v. fig. II.33,b). Coeficientul molar de extincție maxim  $\epsilon_{\nu_{max}}$  este o mărime foarte utilă pentru caracterizarea intensității unei benzi. În infraroșu benzile de absorbție ale compuşilor organici au valori  $\epsilon_{\nu_{max}}$  cuprinse între 1 și 1500. În unele cazuri se utilizează în reprezentările grafice logaritmul coeficientului molar de extincție (v. p. 140).

De o importanță teoretică deosebită este *intensitatea integrată*  $A$  a benzilor de absorbție. Prin aceasta se înțelege suprafața acoperită de banda de absorbție. Dacă se consideră valabilă legea lui Beer:  $\ln(P_0/P) = \beta cl$  (cu alte cuvinte, dacă se consideră că radiațiile sînt monocromatice și absorbția depinde numai de numărul de molecule care o provoacă) *intensitatea integrată absolută* a benzii este dată de relația:

$$A = \int \beta \cdot d\nu = \frac{1}{c} \int \ln \frac{P_0}{P} \cdot d\nu. \quad (11.31)$$

Integrarea ar trebui să se facă de la  $\nu = \nu_1$  la  $\nu = \nu_2$ , dar limitele acestea sînt restrîse în funcție de gradul de suprapunere a benzilor. Dacă se dă concentrația  $c$  în  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$  și grosimea stratului  $l$  în cm, dimensiunea intensității integrate absolute  $A$  este  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Unitatea practică de intensitate este  $1 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Uneori concentrația se exprimă în  $\text{molecule}/\text{cm}^3$ , iar frecvența în hertzi. În acest caz, dimensiunea intensității integrate este  $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , iar unitatea practică,  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dacă în loc de frecvență se utilizează lungimea de undă  $\lambda$  în cm, dimensiunea intensității integrate este  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Deoarece condițiile legii lui Beer nu pot fi îndeplinite (din cauza lățimii finite a fantelor) se poate obține practic numai *intensitatea integrată aparentă*  $B$  a unei benzi:

$$B = \frac{1}{c} \int \ln \left( \frac{T_0}{T} \right)_{\nu} d\nu, \quad (11.32)$$

în care  $T_0$  și  $T$  sînt puterile radiante aparente (măsurate) înainte și după absorbție în substanță, la numărul de undă  $\nu$ . În acest caz, coeficientul molar de extincție aparent  $\epsilon^{(a)}$  este:

$$\frac{1}{c} \lg \left( \frac{I_0}{I} \right)_{\nu} = \epsilon^{(a)}, \quad (11.33)$$

iar semilărgimea aparentă a benzii este  $\Delta\nu_{1/2}^{(a)}$ .

Pentru măsurarea intensității integrate a unei benzi este important ca energia incidentă să fie cunoscută și să rămână constantă în timpul măsurării. Sistemul de măsurare trebuie să fie automatizat. Pentru evitarea erorilor datorite pierderilor în sistemul de măsurare, măsurarea și înregistrarea ar fi ideală măsurarea discontinuă a absorbției (punct cu punct), dar această metodă ar fi prea laborioasă. De obicei se recurge la înregistrarea automată, cu viteza cea mai mică posibilă. Erorile datorite pierderilor prin reflexie pe suprafețele de incidență și emergență ale cuvelor se pot evita folosind cuve secționabile în partea sa din spate, mai bine, folosind aceeași cuvă atât pentru determinarea lui  $T_0$  (cuvă cu lichidul) și pentru determinarea lui  $P$  (cuvă cu soluția). Pentru a evita pierderile de separare între ferestre și lichid depind de materialul din care sunt făcute ferestrele. Întrucât  $X$  de energie reflectată este egală cu diferența dintre indicii de refracție  $n_1$  și  $n_2$  ori  $(n_1 - n_2)^2$ , această mărime este mai mare.

$$X = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (11.34)$$



Fracțiunea totală de energie  $P_r/P_t$  pierdută prin cele două reflexii care au loc pe suprafețele de separare ale lichidului este dată de relația

$$P_r/P_t = 2X + X^2, \quad (11.38)$$

X fiind funcție mărită crescândă din (11.38) pe măsură ce  $n_1 - n_2$  crește.

$$\frac{P_r}{P_t} = 2 \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2$$

De exemplu, dacă se măsoară un lichid cu indicele de refracție  $n=1$  într-o cuvă cu ferestre de clorură de sodiu cu  $n=1,5$  ( $n_1=1,5$ ,  $n_2=1$ ) forma de sodiu este 1,4717 la 770  $\text{cm}^{-1}$  și 1,5215 la 1012  $\text{cm}^{-1}$ . Dacă se pierde prin reflexie 8% din energia incidentă pe suprafața de separare, atunci lichidul necuvinde de refracție egal cu 1,2 pierderea este de numai 2,16%. Cu excepția rețetelor în care absorb puternic, dizolvanții uzuali folosiți în măsuri sunt cu indice de refracție cuprinși între 1,2 și 1,5. La folosirea acestor dizolvanți pierderile de energie prin reflexie nu depășesc 2,5%, iar pierderile datorate diferenței de indice de refracție dintre soluție și dizolvant pot fi neglijate. Pierderile pot deveni mai mari când se măsoară la 100  $\mu$  par. În acest caz, singura compensare recomandabilă este cea efectuată cu ajutorul unei alte ferestre avînd grosimea egală cu suma grosimilor celor două ferestre ale cuvei (v. descrierea cuvelor pentru lichide la p. 156). Pierderile prin difuziune pot fi compensate satisfăcător de asemenea prin utilizarea cuvelor selecționate în perechi sau a unei singure cuve pentru ambele măsuri (se considera, bineînțeles, că soluția nu conține particule în suspensie). Deoarece intensitatea luminii difuzate este proporțională cu puterea a patra a frecvenței, pierderile de acest fel sînt mult mai mici la infraroșu decît în vizibil sau ultraviolet.

La efectuarea măsurărilor în soluție trebuie să se țină seamă că la concentrații molare prea mari, în afara interacțiunilor moleculare datorită cărora apar abateri de la legea lui Beer, compensarea dizolvanțului într-o cuvă cu aceeași grosime de strat nu mai este posibilă și absorbția măsurată a substanței este mai mică decît cea reală. În general se recomandă să se folosească pentru compensare o cuvă cu strat variabil (v. p. 167). Soluțiile trebuie manipulate cu atenție deosebită deoarece, datorită volatilității dizolvanților uzuali, pot interveni cu ușurință modificări de concentrație.

Din cele arătate rezultă că diferența dintre intensitatea integrată absolută  $A$  și intensitatea integrată aparentă  $B$  este condiționată de lățimea finită a fantelor monochromatorului. Deoarece lățimea fantelor variază de la un aparat la altul, intensitățile aparente  $B$  măsurate cu diferite aparate nu pot fi direct comparate. Este deci necesar să se găsească relațiile dintre mărimile aparente  $T$  și cele reale  $P$  cu ajutorul funcției fantei  $\rho(\nu_0, \nu)$  respectiv al lărgimii fantei spectrale  $s$  (v. p. 127). Aceste relații și metodele utilizate pentru calculul intensităților absolute sînt descrise în lucrările citate în bibliografie la p. 182. Este important de reținut faptul că valorile măsurate ale semilărgimii benzii  $\Delta\nu_{1,2}''$  și ale absorbanței maxime  $\lg(T_0/T)_{\nu_{max}}$  se apropie de cele ideale atunci cînd lățimea fantei spectrale  $s = 1/5 \cdot \Delta\nu_{1,2}$ . Pentru  $s = 1/2 \cdot \Delta\nu_{1,2}$  erorile sînt de circa 20%, astfel încît semilărgimea reală a benzii și absorbanta maximă reală nu pot fi determinate, fără corecții,

din absorbanța maximă aparentă. Dacă se utilizează însă intensitatea integrată (suprafața benzii) erorile nu depășesc 5%. Semilărgimea benzilor de absorbție ale lichidelor și soluțiilor este de 5–10  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru îndeplinirea condiției menționate ( $s = 1/5 \cdot \Delta\nu_m$ ) sînt necesare deci lărgimi de lăută spectrală mai mici decît 1–2  $\text{cm}^{-1}$ . Foarte puține aparate cu prismă îndeplinesc această condiție. În schimb, această performanță este comună la aparatele cu rețea.

## 7. Caracteristicile spectrofotometrelor în infraroșu

Numărul mereu crescînd și diversitatea aparatelor moderne de spectrofotometrie în infraroșu pe care le produce industria ridică problema alegerii aparatului, potrivit scopurilor laboratorului respectiv. O serie de factori importanți de ordin tehnic și economic stau la baza acestei alegeri. Pentru interpretarea specificațiilor date de producători se dau în continuare unele definiții și indicații și se discută pe scurt semnificația specificațiilor menționate.

a. **Domeniul de înregistrare.** Domeniul de înregistrare al unui aparat este definit de limitele regiunii spectrale (date în unități de număr de undă sau lungime de undă) în care se poate obține spectrul unei substanțe. Factorul care determină aceste limite îl constituie calitățile optice (*transmisia și puterea de rezoluție*) ale elementului de dispersie. În tabela II.1 (p. 119) se dau limitele spectrale de utilizare a diferitelor materiale pentru prisme. Aparatele ieftine, accesibile oricărui laborator de chimie organică, sînt dotate de obicei cu o singură prismă de NaCl care acoperă domeniul de 2–15  $\mu$  (5000–667  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparatele cu performanțe ridicate sînt prevăzute cu seturi de mai multe prisme sau rețele de difracție care se pot schimba automat; astfel de aparate acoperă diferite regiuni spectrale cuprinse între 0,83 și 40  $\mu$  (12000–250  $\text{cm}^{-1}$ ). Aparatele de înaltă performanță pot acoperi domenii mai întinse, de exemplu de la 1 pînă la 200  $\mu$  (10000–50  $\text{cm}^{-1}$ ), prin utilizarea prismelor de  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ , NaCl, KBr, CsBr, CsI, KRS-5 și diferite rețele de difracție.

b. **Rezoluția.** Din punct de vedere al celui care nu există un criteriu unic de apreciere a separării benzilor învecinate nu se poate da o definiție unică a rezoluției practice. De exemplu, se pot considera rezolvate benzi de la 1299,58 și 1299,77  $\text{cm}^{-1}$  (ca în fig. II-12). După criteriul lui Rayleigh nu, deoarece scăderea intensității între cele două maxime este mai mică decît 19% (v. p. 122). Totuși, dacă ambele cele două benzi poate fi deosebită. Dacă se admite că cele două benzi sînt separate, pentru caracterizare, acestei separări se poate utiliza din termenul *rezoluție*, dată de distanța (0,19  $\text{cm}^{-1}$ ) dintre cele două maxime, sau *puterea de rezoluție* dată de valoarea raportului  $\lambda/\Delta\lambda$ . Primul termen este mai recent utilizat în specificația aparatelor moderne. Aparatele de înaltă rezoluție separa benzi ale căror maxime sînt situate la o distanță mai mică decît 1  $\text{cm}^{-1}$ , în întregul domeniu spectral pe care îl acoperă. O rezoluție medie de 1–5  $\text{cm}^{-1}$  (în funcție de domeniu) este satisfăcătoare pentru lucrările curente ale unui laborator de chimie organică. Uneori se dă rezoluția la un singur număr de undă, de exemplu: 1,5  $\text{cm}^{-1}$  la 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

sau la două numere de undă, de exemplu:  $2\text{ cm}^{-1}$  la  $1000\text{ cm}^{-1}$  și  $5\text{ cm}^{-1}$  la  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Extrapolarea rezoluției de-a lungul întregii regiuni este mai ușoară în cazul rețelelor de difracție, deoarece rezoluția aparatelor cu rețea variază mult mai puțin decât rezoluția aparatelor cu prismă. În unele cazuri se ia drept criteriu de rezoluție aspectul unei benzi latiale din spectrul unei substanțe etalon în condițiile standard de înregistrare. De exemplu, rezoluția unui aparat cu prismă de NaCl se referă la capacitatea acestuia de a separa benzile de la  $2851$  și  $2921\text{ cm}^{-1}$  din spectrul unui film solid de polistiren (fig. II.35). Acest criteriu este justificat de faptul că, în general,  $3\mu$  lărgimea fantelor unui aparat cu prismă de NaCl este relativ mare, în consecință înălțimea benzilor respective este sensibil dependentă de alți factori instrumentali. În fig. II.36 este redat același spectru înregistrat cu același aparat, prevăzut cu o prismă de LiF. Înălțimea benzii de la  $3106\text{ cm}^{-1}$  este deseori folosită ca un indiciu de rezoluție în condițiile înregistrării rapide cu aparate prevăzute cu rețea de difracție.

Criterii de o exigență mult mai mare se folosesc pentru aprecierea puterii de separare a aparatelor de înaltă rezoluție. Substanțele etalon sînt, în aceste cazuri, gaze sau vapori. De exemplu se utilizează banda cu structură fină a amoniacului din regiunea  $967\text{ cm}^{-1}$ . Prima „linie” rezolvată este la  $0,21\text{ cm}^{-1}$  de cea învecinată, iar aceasta se află la  $0,39\text{ cm}^{-1}$  de linia următoare. Uneori



Fig. II. 34. Separarea benzilor (v. textul).

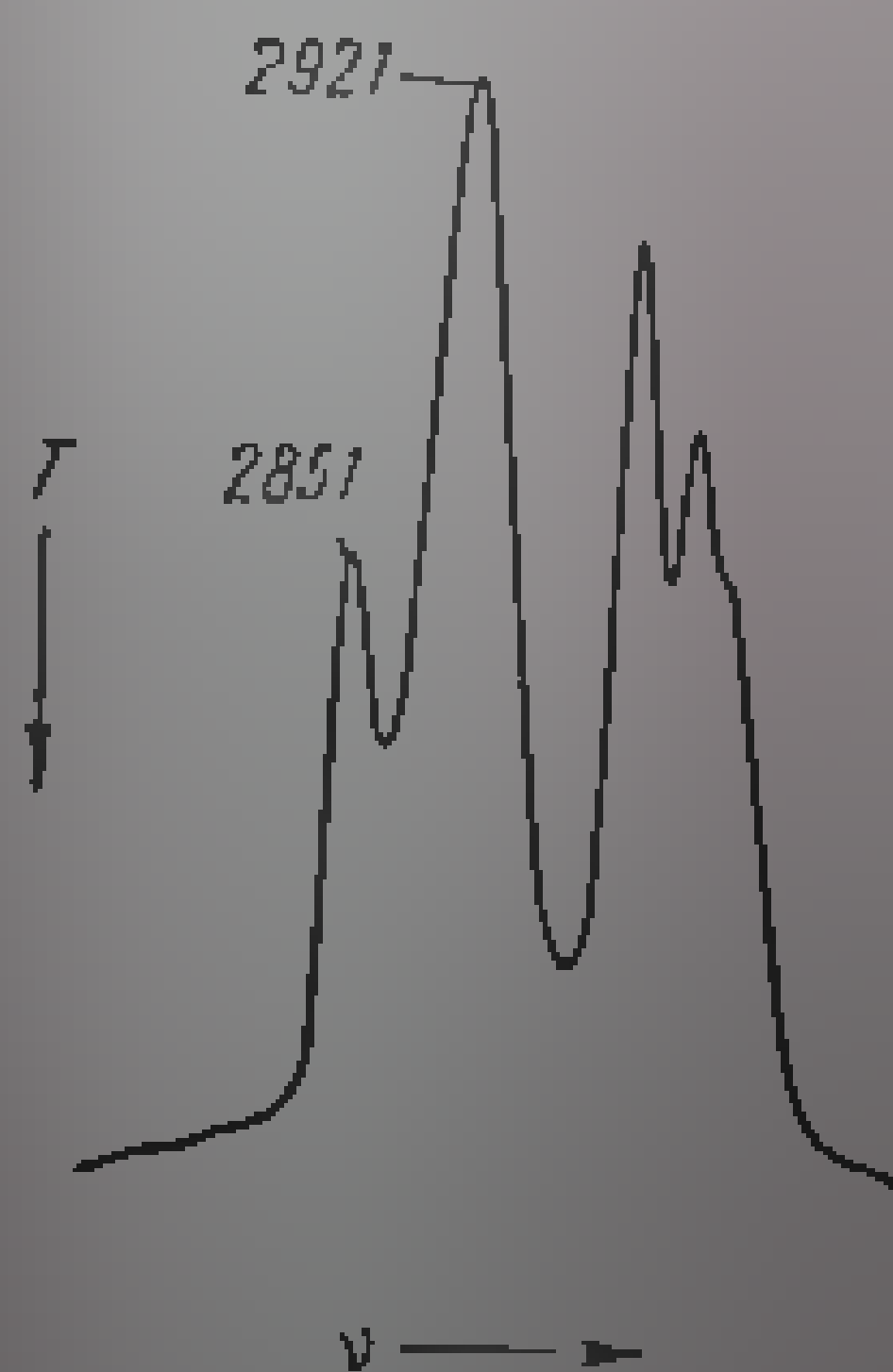


Fig. II. 35. Spectrul polistirenului înregistrat cu o prismă de NaCl în regiunea  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ .

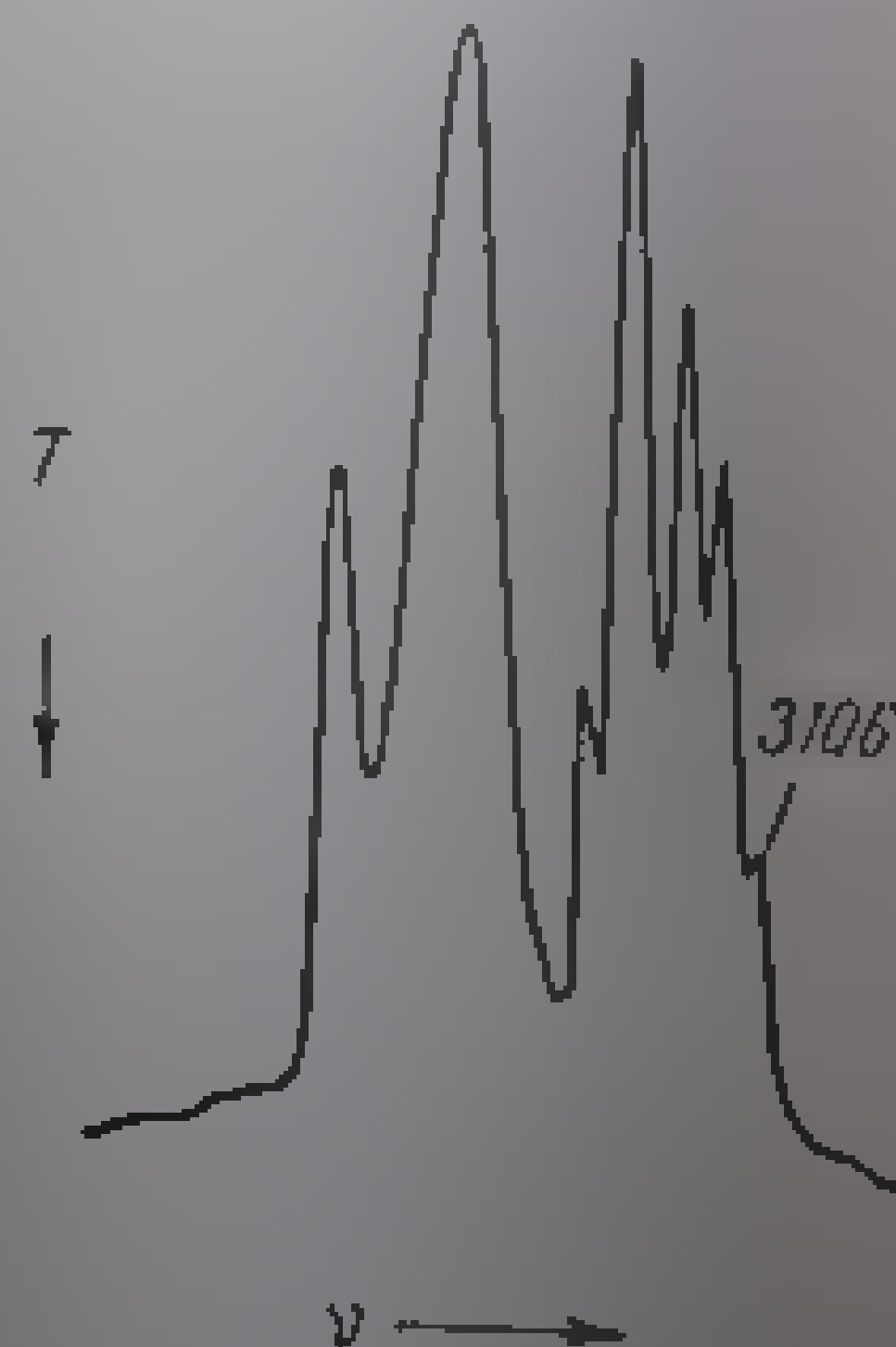


Fig. II. 36. Spectrul polistirenului înregistrat cu o prismă de LiF în regiunea  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ .

se dă rezoluția teoretică (v. rezoluția limitată de difracție, la p. 128); de exemplu, un aparat de înaltă rezoluție are o rezoluție teoretică cuprinsă între  $0,06$  și  $0,13\text{ cm}^{-1}$  și o rezoluție practică mai bună decât  $0,25\text{ cm}^{-1}$  în întregul domeniu de lucru ( $450-4000\text{ cm}^{-1}$ ).

c. Fidelitatea (acuratețea) și reproductibilitatea abscisei. Prin fidelitatea abscisei se înțelege exactitatea cu care este redată poziția unei benzi în spectru.

Deviația maximă pozitivă sau negativă de la poziția reală a benzii se exprimă în  $\text{cm}^{-1}$  sau  $\mu$ ; această deviație constituie o măsură a exactității cu care a fost etalonat aparatul. Pentru determinarea fidelității se pot construi curbe de etalonare cu ajutorul unor substanțe standard (v. tabela 11.2). La folosirea acestor curbe trebuie să se țină seamă de reproducibilitatea instrumentului

Tabela 11.2

Benzii de etalonare în domeniul  $400-5000 \text{ cm}^{-1}$ 

Substanța	Starea fizică	Grosimea stratului mm	Poziția benzii $\text{cm}^{-1}$	Substanța	Starea fizică	Grosimea stratului mm	Poziția benzii $\text{cm}^{-1}$
1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,025	139,3	Inden	Lichid	0,2	1707,7
1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,025	158,6	Polistiren	Film solid	0,07	1801,6
1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,025	574,5	Inden	Lichid	0,2	1856,9
Polistiren <sup>1</sup>	Film solid	0,007	698,9	Polistiren	Film solid	0,07	1871,0
Inden <sup>2</sup>	Film capilar		765,3	Polistiren	Film solid	0,07	1944,0
Inden	Lichid	0,03	830,5	Inden	Lichid	0,2	2090,2
Inden	Lichid	0,03	861,3	Inden	Lichid	0,2	2172,8
Polistiren	Film solid	0,07	966,7	Inden	Lichid	0,2	2305,1
Inden	Lichid	0,03	1018,5	Inden	Lichid	0,2	2595,5
Polistiren	Film solid	0,07	1028,0	Inden	Lichid	0,2	2770,9
Inden	Lichid	0,03	1077,7	Polistiren	Film solid	0,07	2850,7
Polistiren	Film solid	0,07	1099,1	Polistiren	Film solid	0,04	2887,6
Polistiren	Film solid	0,07	1154,3	Polistiren	Film solid	0,007	2921,0
Polistiren	Film solid	0,07	1181,1	Polistiren	Film solid	0,007	3027,1
Inden	Lichid	0,03	1209,1	Inden	Lichid	0,2	3110,2
Inden	Lichid	0,03	1288,0	Inden	Lichid	0,2	3297,8
Inden	Lichid	0,03	1312,4	Inden	Lichid	0,2	3660,6
Inden	Lichid	0,03	1361,1	Inden	Lichid	0,2	3778,9
Polistiren	Film solid	0,03	1491,9	Inden	Lichid	0,2	3927,1
Polistiren	Film solid	0,007	1583,1	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4007,9
Inden	Lichid	0,2	1587,5	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4101,6
Polistiren	Film solid	0,007	1601,4	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4160,3
Inden	Lichid	0,03	1609,8	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4321,9
Ciclohexanonă <sup>2</sup>	Lichid	0,2	1713,4	1,2,4-Triclorbenzen	Lichid	0,5	4610,0
Camfor <sup>2</sup>	Lichid	0,2	1741,9				

<sup>1</sup> Pentru a evita formarea franșelor de interferență (v. p. 158) filmul trebuie să fie ecartat deformat prin îndoire.

<sup>2</sup> Amestec: 98% inden + 0,8% camfor + 0,8% ciclohexanonă.

<sup>3</sup> Pentru etalonări precise vezi citatul [12]



e. **Radiații difuze (parazite).** După cum s-a arătat la p.128, radiațiile difuze constituie o „impuritate” a intervalului spectral izolat de fanta de ieșire la frecvența nominală (v. p. 127). Efectul nemijlocit al acestei impurificări spectrale este falsificarea rezultatului măsurării transmisiei (absorbției sau absorbanței). Într-adevăr, dacă la o anumită frecvență  $\nu_1$  o substanță absoarbe 100%, transmisia maximului benzii trebuie să fie egală cu zero atunci cînd monocromatorul este fixat la frecvența nominală  $\nu_1$ ; dar la detector ajung prin difuziune (deci ocolind prisma) și radiații de altă frecvență  $\nu_n$  (mai ales de frecvență mai înaltă) care provoacă înregistrarea unei *false transmisii*. Proporția radiațiilor „nedorite” crește o dată cu lungimea de undă la care se face măsurarea. Cînd radiațiile difuze ating un procent considerabil poate fi influențată nu numai transmisia, ci și poziția benzilor înregistrate. S-au înregistrat, în unele cazuri, la  $250\text{ cm}^{-1}$ , 65% radiații difuze.

O metodă rapidă de apreciere a procentului de radiații difuze constă în a măsura *transmisia* unui filtru care absoarbe total la frecvența nominală fixată, dar lasă să treacă radiațiile de frecvențe mai înalte. Transmisia înregistrată este o măsură a radiațiilor difuze. În regiunea  $100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  se utilizează drept filtru o fereastră de compensație de NaCl (v. p. 156) sau două ferestre de NaCl obișnuite la o distanță de 2 mm una de alta. În regiunea  $670\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  se utilizează o fereastră de  $\text{CaF}_2$  cu grosimea de 10 mm, iar în regiunea  $1800\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ , o placă de sticlă groasă de circa 10 mm.

În aparatele moderne, procentul radiațiilor difuze este mult scăzut prin utilizarea unor filtre de reflexie adecvate. În acest fel, în specificațiile unor spectrofotometre de precizie se arată că radiațiile difuze nu depășesc 2% la  $250\text{ cm}^{-1}$ .

f. **Viteza de înregistrare.** În general, parametrii de lucru pot fi cu atît mai variați cu cît există mai multe posibilități de a modifica viteza de deplasare a oglinzii Littrow (viteza de înregistrare), a hîrtiei și a peniței. Rotirea oglinzii Littrow (și deci viteza de înregistrare) poate fi efectuată cu diferite viteze. Mototransmițiile de viteză se intercalează între motor și camera de înregistrare cu diferite viteze cu diferite rapoarte de demultiplicare. Se pot alege deci viteze diferite de înregistrare diferite, în funcție de gradul de precizie pe care îl urmează să se obțină și de timpul pe care acesta îl are la dispoziție. În literatura de înregistrare se exprimă prin numărul de  $\text{cm}^{-1}$  înregistrat pe secundă sau pe minut. De exemplu  $1\text{ cm}^{-1}/\text{min}$ ,  $50\text{ cm}^{-1}/\text{min}$  sau  $100\text{ cm}^{-1}/\text{min}$  înseamnă că la totată sistemelor de demultiplicare, spectrele întregii regiuni spectrale înregistrate, fie în câteva ore, uneori chiar zile.

Alteori viteza de înregistrare este *viteza de scriere* a peniței. Prin aceasta se înțelege de fapt timpul necesar peniței pentru a parcurge ordonata de la o linie la următoarea. Uneori acest timp se numește *răspunsul peniței* (înregistratorului). Răspunsul peniței poate varia de la o secundă la mai multe minute.

## 8. Alegerea parametrilor optimi de înregistrare

Cu excepția aparatelor simple, prevăzute de obicei cu o singură prismă, și capabile să înregistreze spectrul cu o singură viteză, marea majoritate a aparatelor moderne sînt astfel construite încît să ofere cît mai multe posibilități



de a varia condițiile de înregistrare. Pentru obținerea unor rezultate cât mai bune cu astfel de aparate este necesar să se respecte următoarele principii importante de selecționare a parametrilor de lucru. În primul rând trebuie să se țină seama de faptul că exactitatea maximă a măsurărilor se realizează în condiții de înregistrare discontinuă, înregistrarea continuă, datorată adunării cu sine modificării mai mult sau mai puțin rapide, poate să dea rezultate eronate. Necesitatea de a efectua analize în timp lung este uneori determinată însă de căutarea unor soluții din ce în ce mai bune, pentru a se obține rezultate din ce în ce mai bune. Dar pe măsura ce valoarea vitezei de înregistrare crește, degenerează ceilalți parametri de lucru (mai ales precizia și rezoluția), aplicarea și răspunsul peniței trebuie să se facă cu mai multă atenție. Calitatea unei înregistrări este practic determinată de trei factori: *rezoluția chimică* (sau *rezoluția spectrală*), *rezoluția chimică* și *rezoluția spectrală*, și *factorii* depind de mărimea raportului semnal-zgomot, de lungimea fantelor, respectiv de viteza de înregistrare. Întrucât pentru toate variabilele menționate este descrisă de relația empirică formulată de Luft

$$R^2 P V^{1/2} = \text{const.}, \quad (11.39)$$

în care  $R$  este rezoluția,  $P$  — precizia și  $V$  — viteza de înregistrare. Rezultă că acești trei parametri nu se pot modifica după voie; alegerea a doi dintre ei impune o anumită valoare a celui de al treilea. De exemplu, dacă se urmărește obținerea unui spectru cu rezoluția maximă este necesar să se lucreze cu fante înguste, îngustimea fantelor asigură și obținerea unor benzi cât mai apropiate de forma reală (v. p. 143 și fig. 11.33). Dar micșorarea fantelor are drept consecință reducerea puterii radiante care ajunge la detector, deci ridicarea nivelului zgomotului de fond prin micșorarea valorii raportului semnal-zgomot; din această cauză, pentru menținerea fidelității, răspunsul peniței trebuie încetinit. Toate aceste condiții impun micșorarea vitezei de înregistrare  $V$ . Cu alte cuvinte, în cazul relației (11.39), menținerea lui  $R$  și  $P$  la valori mari impune scăderea corespunzătoare a lui  $V$ . Pentru dublarea preciziei măsurării cu păstrarea aceleiași rezoluții ar fi necesar să se mărească mai departe, de patru ori durata înregistrării. O mărire a vitezei de înregistrare, cu păstrarea aceleiași precizii de măsurare, nu ar fi posibilă decât în dauna rezoluției.

Precizia măsurării este cu atât mai mare cu cât deviațiile statistice ale peniței de la valoarea reală sînt mai mici. Aceste deviații sînt datorite zgomotului de fond inherent detectorului și amplificatorului. Dacă fanta este prea îngustă, raportul semnal-zgomot se micșorează datorită reducerii energiei incidente pe suprafața receptoare a detectorului. Este necesară amplificarea semnalului, dar o dată cu acesta este amplificat și zgomotul care provoacă oscilațiile accentuate ale peniței înregistratoare. Mărind fanta se obține o îmbunătățire a raportului semnal-zgomot, amplificarea poate fi micșorată și scrisul peniței devine mai lăuștit și mai net. Amplificarea optimă trebuie stabilită cu deosebită grijă după instrucțiunile de lucru cu aparatul respectiv. O amplificare prea mare duce la oscilații prea mari ale peniței, deci la înregistrări imprecise. Cu o amplificare nu cu mult mai mare decît cea normală se pot înregistra erori greu de observat datorită aspectului superficial normal al spectrului.

În astfel de condiții, absorbțiile înregistrate sînt mai mari decît cele reale. Dacă amplificarea este prea mică, răspunsul sistemului este prea „leneș” și nu pot fi înregistrate detaliile spectrului.

Pentru un anumit program al fantelor și o amplificare optimă, oscilațiile penșei depind de răspunsul (timpul de seriere al) său. Un operator neavizat ar fi tentat să aleagă un răspuns cît mai rapid. Dar o dată cu creșterea vitezei de înregistrare a penșei se amplifică și efectul zgomotului de fond. Răspunsul penșei trebuie acordat, firește cu viteza de înregistrare. Unele aparate sînt prevăzute cu sisteme automate de optimizare a vitezei de înregistrare. În aceste sisteme se utilizează principiul variației vitezei de înregistrare în funcție de caracteristicile spectrului. Înregistrarea se efectuează cu viteză mare atît timp cît între cele două fascicule nu există diferențe de energie sau acestea sînt suficient de mici pentru a putea fi sesizate chiar la viteza respectivă; în momentul în care proba prezintă o variație bruscă de transmisie viteza de înregistrare este redusă automat pentru ca înregistratorul să poată reda corect forma benzii. La unele aparate, viteza de înregistrare variază și în funcție de lărgimea fantei spectrale: regiunile cu fante spectrale largi (informații puține pe unitatea de interval) sînt parcurse rapid; regiunile cu fante spectrale înguste (care permit obținerea de informații numeroase pe unitatea de interval) sînt parcurse încet pentru a se obține maximum de rezoluție spectrală. În funcție de parametri fixați și de aspectul spectrului se alege scara abscisei; de exemplu, o bandă cu structură fină trebuie să fie înregistrată la o scară de 50—150 mm 100 cm<sup>-1</sup>. Un spectru de informație generală (preliminară) rapidă poate fi înregistrat cu 5—10 mm 100 cm<sup>-1</sup>. Majoritatea spectrelor se înregistrează la scara 10—15 mm 100 cm<sup>-1</sup>. Extensia ordonatei se face în funcție de prezenta detaliilor care pot fi puse în evidență pe această cale.

În concluzie, înregistrarea trebuie efectuată cu o viteză invers proporțională cu rezoluția și precizia necesară. Pentru obținerea unor rezultate cît mai bune timpul utilizat pentru înregistrarea unui interval bogat în informații trebuie să fie egal cu cel necesar pentru o singură măsurătoare. În lucrările curente de chimie organică se pot utiliza viteze mici de înregistrare. În analizele cantitative se recomandă viteze mai mari. Vitezele mici de înregistrare se utilizează pentru obținerea unor spectre de referință chimică folositoare pentru identificarea urgentă a unei substanțe. Pentru obținerea stabilă a condițiilor optime de înregistrare

## 9. Aparate comerciale

Utilitatea deosebită a spectrofotometriei a determinat crearea unei industrii de aparate a cărei dezvoltare se bazează pe răspîndirea din ce în ce mai largă a acestei metode. Firmele producătoare oferă o gamă variată de instrumente, de la cele mai simple (fig. 11.37) — ieftine și ușor de manipulat (chiar de tehnicieni fără pregătire specială) — pînă la aparate complexe, cu performanțe ridicate. Aparatele din prima categorie pot fi folosite cu rezultate bune chiar în majoritatea laboratoarelor de chimie. Aparatele cu performanțe

deosebite se utilizează mai ales în laboratoarele de cercetare sau în laboratoarele solicitate pentru analize speciale.

În tabela 11.3 sunt prezentate câteva modele de spectrofotometre IR de câmp larg, produse de unele firme din America, Anglia, Germania, Japonia și URSS, care au performanțe comparabile cu cele din exemplele date.



Fig. 11.3. Spectrofotometrul IN.CAM SP 200.

## CAPITOLUL 2

### PREPARAREA PROBELOR

Practic, un material poate fi analizat în infraroșu în orice stare fizică. Obținerea unui spectru de bună calitate implică însă, de cele mai multe ori, cunoașterea temeinică a tehnicilor de preparare a probei. În cele ce urmează sînt descrise aspectele importante ale acestor tehnici și accesoriile necesare.

#### 1. Gaze și vapori

Pentru analiza gazelor se utilizează în mod obișnuit cuve cilindrice avînd o lungime de 50–100 mm (fig. 11.38). Corpul cuvei, confecționat din sticlă, este prevăzut cu două robinete pentru admisia și evacuarea probei. Ferestrele transparente în infraroșu<sup>1</sup> sînt fixate la capetele șlefuite ale corpului cilindric cu ajutorul unor monturi metalice. Alegerea garniturilor de etanșeizare (cau-

<sup>1</sup> Pentru confecționarea ferestrelor se utilizează aceleași materiale ca cele folosite la confecționarea prismelor (v. tabela 11.1 la p. 119). În cazuri speciale se utilizează ferestre de diamant, safir, polietilenă, polifluor-etilenă etc.

Tabela 11.3

Denumirea aparaturii		Ordona ta			Rad aț i d fuze
		Domeniu	Fideli tate	Reprodue tibi litate	
Cary-White 90 (fig. 11.26 și fig. 11.27)	Ad C C	0-100% T(g) 0-1A 0,5-1,5A	0,2%	0,1%	0,1
Hilger H 800	Hil E	0-100% T(g)	0,5%	0,25%	<1 (la 14μ)
Infrascan II 900	Inf I	0-100% T(g)	1%	0,5%	<1
Leitz III G	Leit V	0-100% T(g)	1%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 337	Per N S E	0-100% T	0,5%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 621	Per N S E	0-100% T(g) 0-1 A	0,5%	<0,5%	0,1-2
Perkin-Elmer 225	Per N S E	0-100% T(g)	0,5%	<0,5%	0,2-2,5
SP 100 G	Uni P b	0-100% T(g)	0,5%	0,2%	<1%
SP 200 (Fig. 11.37)	Uni P b	0-100% T	0,5%	<0,5%	<5 (la 650 cm <sup>-1</sup> )
UR 20	Car F	0-100% T	0,5%	0,5%	<1 (la 500 cm <sup>-1</sup> ) <2 (la 1800 cm <sup>-1</sup> )

(a) — cu dispozitiv pondă de strălucire maximă (v. p. 121); — unghiul de strălucire maximă; Cg sau numărul de cm<sup>-1</sup> înregistrați pe minut; (e) — cu strălucire maximă; Cg sau numărul de cm<sup>-1</sup> înregistrați pe minut; (e) — cu optimizarea vitezei de pentru măsurări cinetice la lungime de undă fixă; T — termocupla; Go

Numărul aparaturii	Firma producătoare	Principiu	7 7	Caracteristicile principale	
				Menționăm (la)	Rezoluția cm <sup>-1</sup>
Carver White 90 (f <sub>0</sub> 11 20 și 18 11 25)	Applied Physics Corporation California, S.U.A.	Două fascicule <sup>(a)</sup> (1 1/3 și 20 Hz) Nul optic	N	Rețea + filtru (c) KBr (c) RI: 70 l/mm, λ <sub>s</sub> 12 μ RII: 100 l/mm, λ <sub>s</sub> 3,5 μ	<0,2
Hilger H 800	Hilger & Watts Ltd. Londra	Două fascicule <sup>(a)</sup> (12 1/2 Hz) Nul optic	N	Rețea + filtru (c) KBr, SiF <sub>4</sub> , NaF, KCl, LiCl, CaF <sub>2</sub> , CsI (c) = filtru cu rețea	1
Hilger H 900	Hilger & Watts Ltd. Londra	Două fascicule (15 Hz) nul optic	C	Sistem Lbert R 78 l/mm prismă NaCl (c)	2
Leitz III G	Ernst Leitz GMBH Wetzlar R.F.G.	Două fascicule <sup>(a)</sup> (12 1/2 Hz) Nul optic	N	Rețea + filtru (c) KI (V 210 l/mm; RI: 2100 l/mm RII: 100 l/mm; λ <sub>s</sub> 24,5-17 μ RII: 170 l/mm, λ <sub>s</sub> 14,5- 17 μ, RIH: 75 l/mm λ <sub>s</sub> 12 μ; σ 26 μ)	0,2- (d)
Perkin-Elmer 337	Perkin-Elmer Norwalk, Conn., S.U.A. Zurich, Elveția	Două fascicule (13 Hz) Nul optic	N	Rețea + filtru	4
Perkin-Elmer 621	Perkin-Elmer Norwalk, Conn., S.U.A. Zurich Elveția	Două fascicule <sup>(a)</sup> (13 Hz) Nul optic	N	Rețea + filtru (c) RI: 100 l/mm; λ <sub>s</sub> 6,67 μ RII: 25 l/mm; λ <sub>s</sub> 25 μ	<0
Perkin-Elmer 225	Perkin-Elmer Norwalk, Conn., S.U.A. Zurich, Elveția	Două fascicule <sup>(a)</sup> (13 Hz) Nul optic	G	Sistem Lbert. Rețea + prismă KBr (între 450-200 cm <sup>-1</sup> ; R + filtru RI: 150 l/mm RII: 30 l/mm (c)	0,16
SP 100 G	Unicam Instr. PYE Ltd Cam- bridge Anglia	Două fascicule (10 Hz) Nul optic	N	Rețea + prismă NaCl: RI: 60 l/mm RII: 120 l/mm (c) sau prisme KBr și SiO <sub>2</sub>	<
SP 200 (f <sub>0</sub> 11 37)	Unicam Instr. PYE Ltd, Cam- bridge Anglia	Două fascicule (10 Hz) Nul optic	N	Prismă NaCl (c)	Pe listă ΔT <sub>max</sub>
UH 2)	Carl Zeiss Jena R.D.G.	Două fascicule <sup>(a)</sup> (10 Hz) Nul optic	G	Prisme: KBr, NaCl, LiF (c)	0 la 200

(a) - cu dispozitiv pentru a funcționa și cu un singur fascicul; (b) - sistem Littrow, distanța  
maximă; C - rezistență nichel - crom înfășurată pe ceramică; N - Ninst. Golay; (c) - cu  
optimizarea vitezei de înregistrare (v. p. 150); (f) - cu domeniul de înregistrare pe ceramici; (g) - cu  
T - termopila; Go - detector Golay.

principale ale unor spectrolotometre în infraroșu

Rezoluție $\text{cm}^{-1}$	Detector	Viteză de înregistrare (d)	A b s c i s a			O r d o n a t a		
			Domeniu	Fidelitate	Reproducibilitate	Domeniu	Fidelitate	Reproducibilitate
$<0,25$	T	Variabilă (e)	1000—150 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h)	0,5 $\text{cm}^{-1}$	0,05 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T(g) 0—1 Å 0,5—1,5 Å	0,2%	0,1%
1	T	Variabilă 15—270 min.	0,1—10 $\mu$ 25000—250 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h)	3 $\text{cm}^{-1}$	1 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T(g)	0,5%	0,25%
2—5	T	1, 8, 10 min	4000—650 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h)	1—1 $\text{cm}^{-1}$	1—1 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T(g)	1%	0,5%
0,2—1 $\lambda/d\lambda$ : 28600 14300 7400	T	Variabilă 4—400 min (e)	0,2—19 (f) (g) (h)	0,01 $\mu$	0,05 $\mu$	0—100% T(g)	1%	0,5%
4	T	8, 24 min	4000—1300 $\text{cm}^{-1}$ 2000—400 $\text{cm}^{-1}$	1—4 $\text{cm}^{-1}$	1 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T	0,5%	0,5%
$<0,3$	T	Variabilă 0,2—4200 $\text{cm}^{-1}$ min (e)	4000—200 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h)	0,5 $\text{cm}^{-1}$	0,25 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T(g) 0—1 Å	0,5%	$<0,5$
0,16—0,41	Go	Variabilă 0,05—1500 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ (e)	5000—200 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h)	0,02%	$<0,02\%$	0—100% T(g)	0,5%	$<0,5$
$<1$	Go	Variabilă 0,002—750 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ (e)	650—3650 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h) 375—8850 $\text{cm}^{-1}$	1—14	0,5	0—100% T(g)	0,5%	0
Polistiren $\Delta T_{2851/2921} > 6\%$	Go	10 min	650—5000 $\text{cm}^{-1}$	2—28 $\text{cm}^{-1}$	1—14 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T	0,5%	$<0,5$
0,6 (la 2000 $\text{cm}^{-1}$ )	T	Variabilă 1—400 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ (e)	400—5000 $\text{cm}^{-1}$ (f) (g) (h)	4—14 $\text{cm}^{-1}$	1—1 $\text{cm}^{-1}$	0—100% T	0,5%	

se specifică altfel; (e) — cu program de fantă;  $\lambda_s$  — lungimea de undă de strălucire maximă; Mohar; R — rețea; (d) — timpul necesar înregistrării unui spectru întreg sau numărul de  $\text{cm}^{-1}$  înregistrate; (g) — cu posibilități de comprimare sau extindere; (h) — cu dispozitiv pentru măsurări cinetice



153

Denumirea aparaturii		Ordona			
		Domeniu	Fideli- tate	Reproduc- tibilitate	Radiații difuze
Cary-White 90 (fig. II.26 și fig. II.27)	A	0-100% T(g)	0,2%	0,1%	0,1
		0-1 A			
		0,5-1,5 A			
Hidger H 800	H	0-100% T(g)	0,5%	0,25%	<1 (la 11μ)
Infrascan H 900	H	0-100% T(g)	1%	0,5%	<1
Leitz III G	D	0-100% T(g)	1%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 337	Pe	0-100% T	0,5%	0,5%	<1
Perkin-Elmer 621	Pe	0-100% T(g) 0-1 A	0,5%	<0,5%	0,1 -2
Perkin-Elmer 225		0-100% T(g)	0,5%	<0,5%	0,2-2,5
SP 100 G	U	0-100% T(g)	0,5%	0,2%	<1%
SP 200 (fig. II 37)	U	0-100% T	0,5%	<0,5%	<5 (la 650 cm <sup>-1</sup> )
UR 20	Ca	0-100% T	0,5%	0,5%	<1 (la 500 cm <sup>-1</sup> ) <2 (la 1800 cm <sup>-1</sup> )

(a) — cu dispozitiv  
strălucire maximă; (b) — undă de strălucire maximă (v. p. 124); — unghiul de  
optimizarea vitezei de difuzie sau numărul de cm<sup>-1</sup> înregistrați pe minut; (c) — cu  
T — termocupla; G — pentru măsurări cinetice la lungime de undă fixă;

ciuc, polimeri, plumb sau cupru amalgamat, ceară, năsoare pentru robinete, silikon etc.) trebuie făcută în funcție de proprietățile fizice și chimice ale gazului cercetat. Pentru umplerea cuvei se folosesc dispozitivele obișnuite de manipulare a gazelor. Lucrările curente se pot efectua cu ajutorul unei pompe de vid (sau trompă de apă) și al unui manometru. Presiunea dorită poate fi

realizată cu ajutorul unor gaze inerte transparente în infraroșu (azot sau argon). Pentru studierea urmelor de gaze în diferite amestecuri sau a gazelor cu coeficienți de absorbție mici se utilizează cuve speciale în care radiațiile parcurg, prin reflexii multiple, un drum de 1-10 m (fig. 11.39). În aceste cuve, gazele pot fi introduse sub presiune cu ajutorul unor mici compresoare. Cînd cantitatea de gaz pentru analiză este limitată se folosesc microcuve în asociație cu un condensor de fascicul (v. fig. 11.51).

Pentru a evita folosirea

cuvelor cu reflexii multiple se pot construi cuve speciale în care gazele sînt condensate pe o fereastră transparentă răcită la temperaturi joase sau lichefiate prin comprimare. Unele lichide sau solide, care pot fi aduse în stare de vapori, sînt analizate în formă în cuve prevăzute cu sisteme de încălzire. Astfel de cuve sînt folosite cu succes în studiul izomerilor de conformație.

Pentru analiza calitativă a gazelor în infraroșu se impun precauții speciale datorită dependenței spectrelor în funcție de presiune și temperatură. Abaterile de la legea Beer, cum și faptul că puterea de rezoluție a majorității spectrofotometrilor este insuficientă pentru stabilirea exactă a intensității benzilor foarte înguste ale gazelor, au făcut să se prefere determinările sub presiune în care se obține lărgirea considerabilă a acestor benzi. Aceasta se realizează prin comprimarea cuvei a cantității necesare de azot sau argon.

## 2. Lichide pure și soluții

Pentru obținerea unor transmisii cuprinse între 30 și 60%, grosimea stratului de lichid parcurs de radiații trebuie să fie de cel puțin o sută de ori

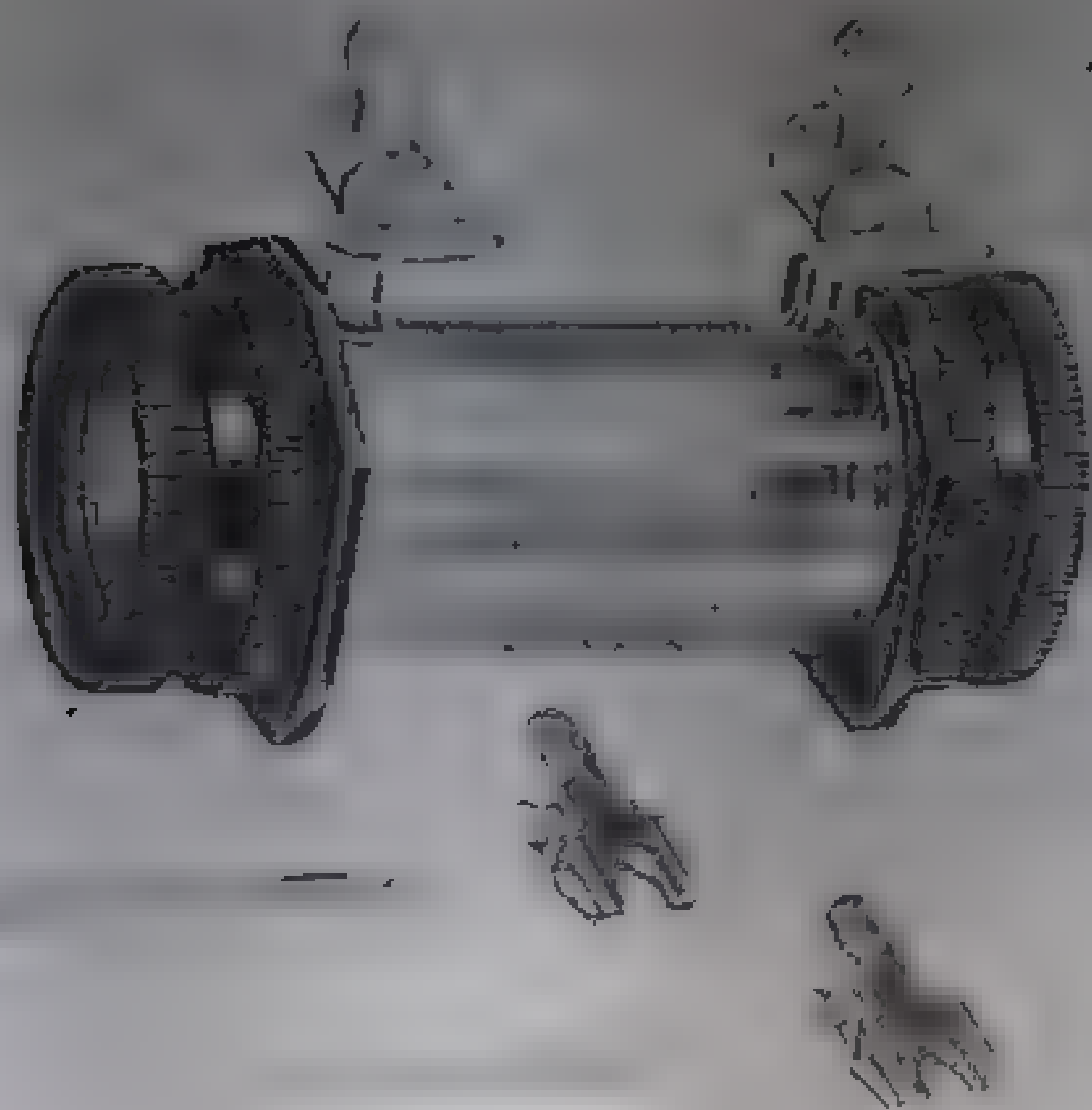


Fig. 11.39. Celula cu reflexii multiple (cel. Zel's — Jena).

mai mică decât în cazul gazelor sau al vaporilor<sup>1</sup>. Locul cilindrului de sticlă este luat, în acest caz, de distanțiere având grosimi de 0,02–0,1 mm. Dacă absorbțiile sînt prea intense, distanțierul este eliminat complet și proba se analizează sub forma unui film capilar. În majoritatea cazurilor este necesar să se dizolve substanța în dizolvanți adecvați. Soluțiile se introduc în cuve cu distanțiere avînd grosimea de 0,1 pînă la 1 mm. În unele cazuri sînt necesare grosimi de mai mulți milimetri sau chiar mai mulți centimetri. În fig. 11.40 se reprezintă părțile componente ale unei cuve demontabile pentru lichide. Montarea se face în ordinea următoare: placa metalică inferioară 1 se așază orizontal, cu cele patru bare filetate în sus. Între acestea se așază garnitura de plumb 2. Cele două orificii prevăzute în garnitură trebuie să fie situate în dreptul orificiilor corespunzătoare ale celor două ștuțuri de umplere fixate în placa inferioară. Se așază, cu aceeași precauție, prima fereastră 3 a cuvei, apoi distanțierul 4, a doua fereastră 5 lipsită de orificii și în cele din urmă

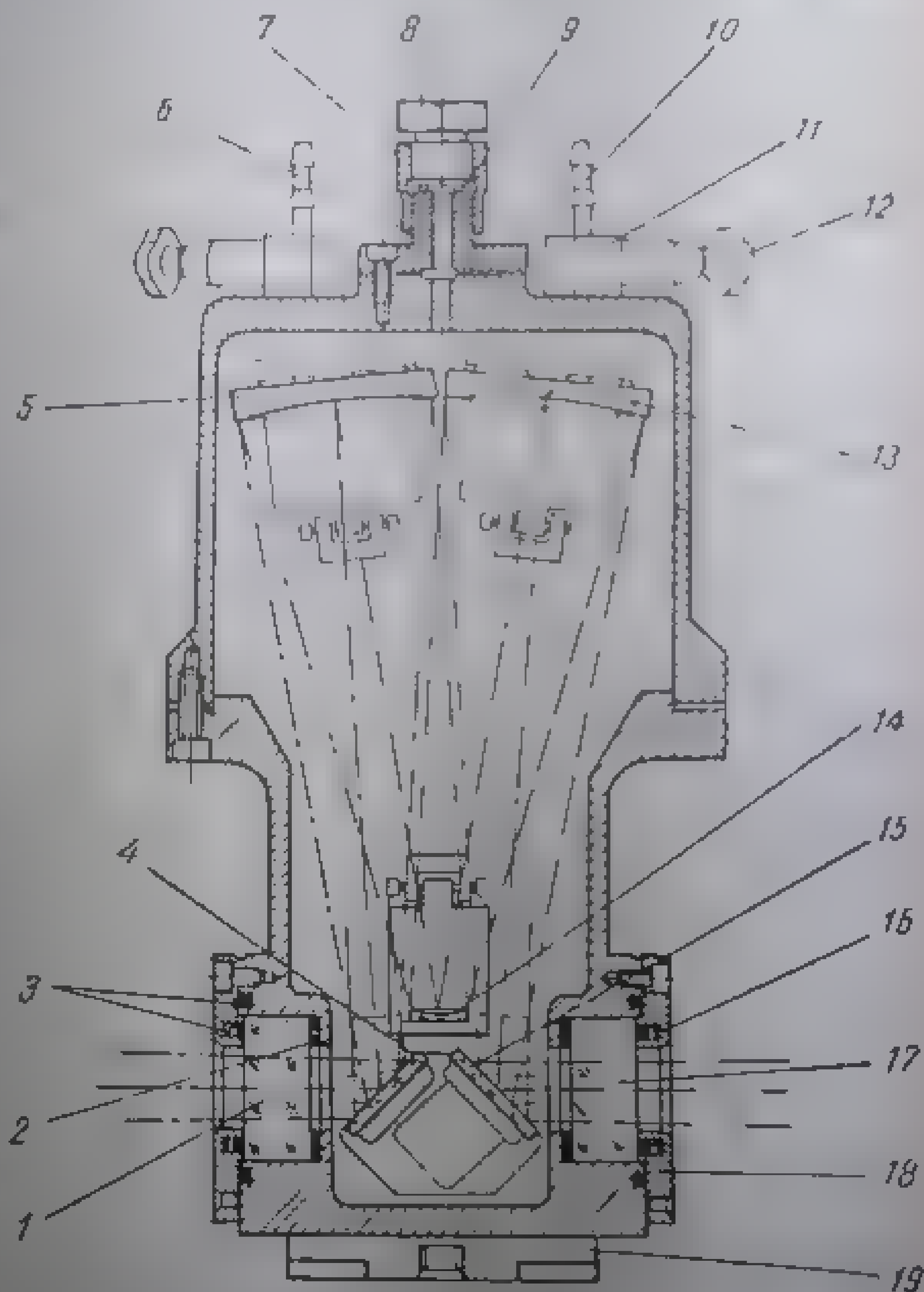


Fig. 11.39. Cuvă cu reflexii multiple, pentru gaze

1 – fereastră; 2 – garnitură de politetrafluor-etilenă; 3 – garnitură de cauciuc; 4 – oglinda plană; 5 – cilindru concav; 6 – flanșă pentru fixarea manșetului; 7 – pulit; 8 – surub de închidere; 9 – garnitură; 10 – ștuț de evacuare; 11 – ventil; 12 – surub de închidere; 13, 14 – oglinzi concave; 15 – oglinda plană; 16 – inel de ghidaj; 17 – fereastră; 18 – placă de acoperire; 19 – suport de fixare (Carl Zeiss – Iena)

<sup>1</sup> Se considera legea lui Beer (v. p. 139) sub forma  $I = 10^{100 - 2.303 A}$ , în care  $m$  este  $m$  – *trul de extincție*, iar  $A$  – absorbanța. Pentru măsurarea lui  $m$ , pornind de la transmitanța  $T$ , trebuie să se determine absorbanța  $A$ . Erorile relative  $\Delta A/A$  pentru o valoare constantă a erorii  $\Delta T$  în întregul domeniu 0–100%  $T$  depinde de valoarea transmitanței măsurate  $T$ . Curba erorilor relative  $\Delta A/A$  pentru diferite valori ale lui  $T$  arată că minimul la valoarea  $T = 1/e \approx 37\%$ . Ținînd seama de aceasta, se poate determina, pentru o valoare dată, grosimea optimă a stratului (la care eroarea măsurării transmisei are o influență minimă asupra valorii mediei de extincție). În regiunea minimumului, curba erorilor  $\Delta A/A$  este foarte largă; aceasta înseamnă că se pot face măsurări, fără erori importante, într-un domeniu larg de transmisie (30–60%).

garuitura de hîrtie 6 peste care se aplică placa metalică superioară 7. Ultimele două prese sînt prevăzute cu câte două mici deschideri circulare pentru a se putea observa corecta suprapunere a orificiilor de umplere. Întregul ansamblu este fixat și etanșezat prin strîngerea piulițelor 8 pe cele patru bare de ghidaj și susținere. După umplerea cuvei (cu ajutorul unei seringi) se închid orificiile de umplere cu ajutorul capaceelor 9 prevăzute cu mici dopuri de material plastic. Distanțierul 4 poate fi confecționat din argint sau din aluminiu, pentru grosimi foarte mici și din plumb, pentru grosimi mai mari<sup>1</sup>.

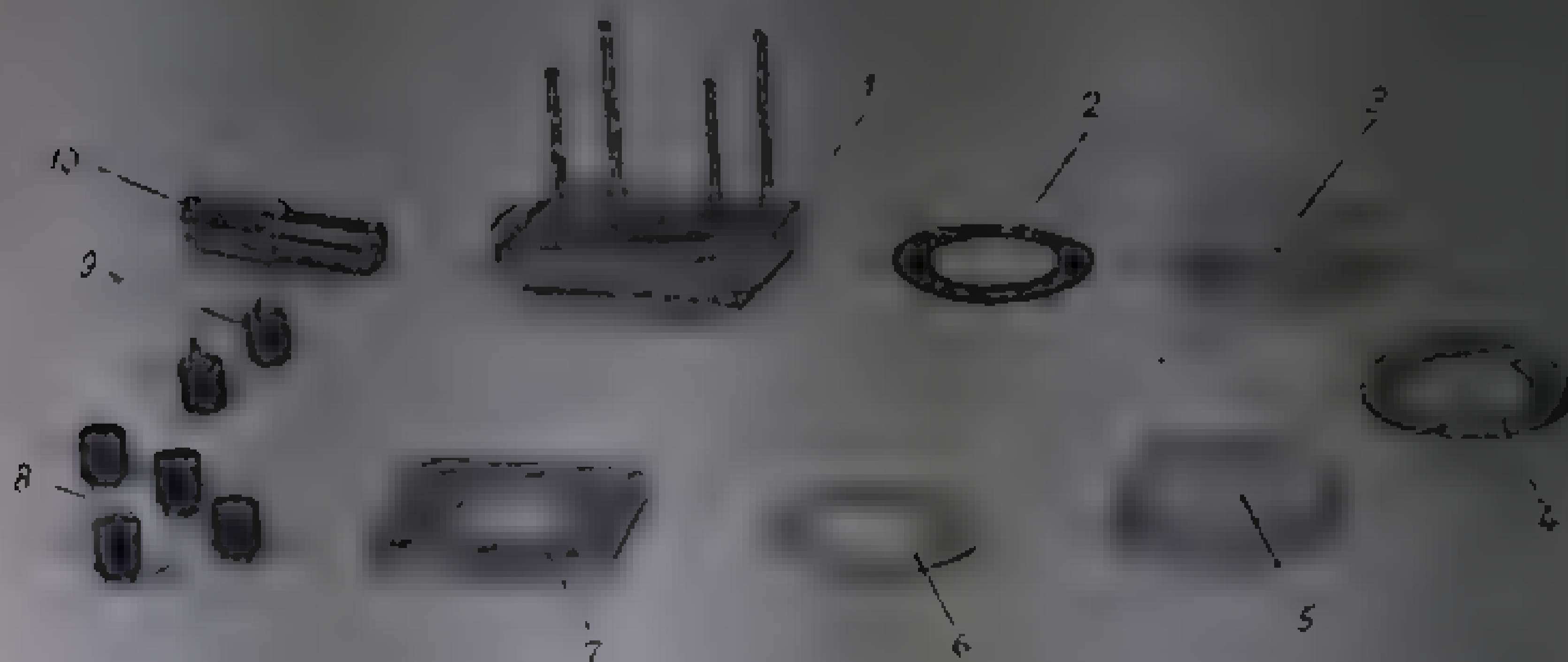


Fig. 2. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000.

Cuvele nedemontabile pot fi conștruite cu ușurință, dar prezintă dezavantajul că grosimile stratului metalic și al celui de suport lor nu sînt reproductibile. Pe de altă parte, din cauza grosimii mari ale acestora nu se pot folosi la analiza substanțelor volatile. Așadar, în cazurile deosebite sînt folosite uneori cuve asemănătoare, nedemontabile, cu grosimi mici (0,1-0,2 mm). Astfel de cuve sînt etanșe, grosimea stratului este uniformă și este egală cu grosimea suporturilor metalice. Cuvele nedemontabile sînt foarte ușor de utilizat și pot fi folosite pentru analiza unor probe care conțin cantități mici de substanță. Pentru a evita apariția unor franje de interferență (v. mai departe), de obicei se utilizează o compensație (denumită *ferestră de compensație*), a cărei grosime este egală cu grosimea ambelor ferestre ale cuvei care conține proba. Dacă se spală cu multă grijă, cu ajutorul unui dizolvant volatil adecvat (sînt suficiente trei spălări cu câte 3-5 ml), cuvele nedemontabile își păstrează timp îndelungat atât grosimea stratului cît și calitățile optice. În cazul în care cantitatea de probă este limitată se utilizează cuve cu volum mic (prin

<sup>1</sup> Se mai pot utiliza cupru, indiu sau materiale plastice.

mărită suprafeței distanțierului) sau microcuve (v. fig. 11.12). Pentru umplerea unor astfel de cuve sînt suficiente fracțiuni de mililitru, pînă la cel va microlitru de soluție respectiv cîteva miligrame sau chiar micrograme de substanță. Pentru determinări la temperaturi înalte sau la temperaturi joase există cuve de construcție specială.

Bineînțeles că în cuvele prevăzute cu ferestre de cristal necesare pot fi (KBr, CsBr, NaCl etc.), proba, dizolvantul, heliul etc. și altele asemenea.



Fig. 11. 41. Cuvă nedemontabilă pentru lichide  
1 - ștuț de umplere.

uscare trebuie să fie lipsite de apă. Trebuie, de asemenea, să se evite introducerea probelor sau dizolvanților care duc la degradarea ferestrelor (alcooli, acizi, substanțe care pot forma polimeri insolubili etc.).

Controlul paralelismului suprafețelor celor două ferestre ale cuvei și determinarea distanței dintre ele (deci determinarea grosimii  $l$  a stratului parcurs de radiații) se fac cu ajutorul franjelor de interferență care se formează în urma reflexiilor multiple între pereții cuvei goale (v. fig. 11.43). Regularitatea franjelor este un indiciu al planeității și paralelismului ferestrelor. Distanța  $l$  dintre ferestre este dată de relația:

$$l = \frac{n}{2(\nu_2 - \nu_1)} = \frac{n}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (11.40)$$

în care  $n$  este numărul de maxime din intervalul  $\nu_2 - \nu_1$  sau  $\lambda_1 - \lambda_2$ . Limitele aproximative ale intervalelor în care se recomandă să se efectueze măsurările în funcție de distanța  $l$  sînt: 1600–5000  $\text{cm}^{-1}$  (0,01–0,03 mm), 1250–5000  $\text{cm}^{-1}$  (0,05 mm), 1000–3000  $\text{cm}^{-1}$  (0,075 mm), 800–2500  $\text{cm}^{-1}$  (0,1 mm), 800–1600  $\text{cm}^{-1}$  (0,3 mm) și 700–1400  $\text{cm}^{-1}$  (0,5 mm). Dacă nu

se obține curba caracteristică de interferență, ferestrele fie nu sînt plane, fie sînt neperalele. În ultimul caz se slăbesc piulițele de fixare și se strîng din nou, uniform (două cîte două, pe diagonale), pînă la realizarea paralelismului.



Fig. 11. 12. Mecanica și cută cu vacuum, care pentru filme (Carl Zeiss - Jena).

obține filmul de apă necesar). Șlefuirea finală se face cu un abraziv fin (de exemplu oxal de cer) pe o piele de căprioară îmbibată cu alcool

Ferestrele voalate nu permit observarea în bune condiții a franjelor de interferență.

Ferestrele de clorură de sodiu sau bromură de potasiu degradate se pot reșlefui. O metodă relativ simplă este următoarea: întâi se șlefuieste fereastra pe o hîrtie abrazivă grosieră care este întinsă pe o suprafață plană (este recomandabil să se execute mișcarea într-un sens și altul pe o singură direcție). Apoi se continuă operația pe o direcție perpendiculară cu prima, cu hîrtie abrazivă din ce în ce mai fină. În faza următoare se șlefuieste fereastra pe o placă de sticlă rodată, ușor umezită (este suficient să se sufle asupra plăcii pentru a se

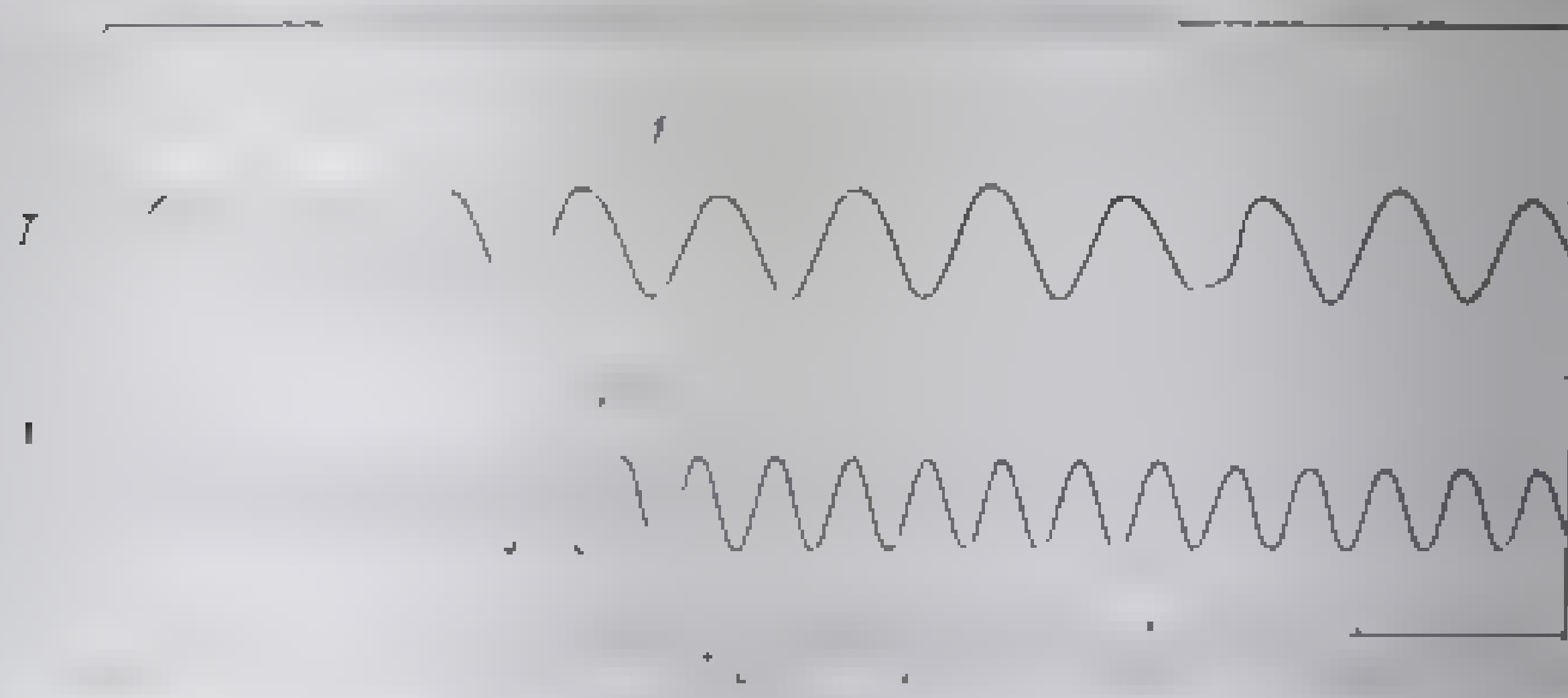


Fig. 13. Interferență înregistrată cu o cută de 0,034 mm (1) și cu cută de 0,668 mm (2).

absolut, în atmosferă uscată și cu mînușe de cauciuc. Fereastra se curăță cu o piele de căprioară uscată. Ferestrele de fluorură de calciu se șlefuiesc în bune condiții utilizînd drept umectant o soluție saturată de sare de sodiu a acidului etilen-diamino-tetraacetic în apă.



Ferestrele și cuvele confecționate din materiale higroscopice se păstrează în exsicatoare cu silicagel prevăzute cu suporturi speciale. Montarea și demontarea cuvelor se face cu mânuși de cauciuc.

Ferestre de clorură de sodiu se pot confecționa și la umblă se pot pune la orice laborator. Sînt necesare cîteva cristale mari de sare grosă de apă, un cuțit de oțel foarte ascuțit și un ciocan. Se execută oțet gros de sare cristalină pe o direcție de clivaj, de preferință mereu la mijloc, pentru a obține grosimea dorită. Apoi se șlefuieste ea mai sus. Cu oțet și cuțit se pot confecționa cuve foarte bune utilizîndu-se discuri de aluminiu, cupru sau plumb amalgamat. Etanșarea se poate face cu vascozitatea glijtei sau rășinii epoxidice. Ferestre de boron de potasiu și de potasiu mici se pot obține prin tehnica presării pulberilor (v. p. 160).

### 3. Substanțe solide

În numeroase cazuri, substanța nu poate fi analizată decât în stare solidă. În general, oricare ar fi forma în care se prezintă (cristal, pulbere cristalină sau amorfă, film solid, fibră etc.), proba necesită o pregătire mai mult sau mai puțin laborioasă. Obținerea, pe diferite căi, a unei grosimi suficiente de mici pentru a se înregistra transmisii cuprinse între 30 și 60%, (v. p. 155) este rareori posibilă. De aceea, substanța este analizată de cele mai multe ori sub formă de pulbere. Factorul esențial de care depinde calitatea spectrului unei pulberi este mărimea particulelor și omogenitatea probei. Conform teoriei difracției, variația extincției depinde de produsul  $(n-1) \cdot r$ , în care  $n$  este indicele de refracție relativ al particulei și mediului în care se află aceasta, iar  $r$  — raza particulei. Cu cît valoarea produsului  $(n-1) \cdot r$  este mai mare, cu atît scăderea transmisiei este mai accentuată spre lungimile de undă mai mici (spre frecvențe mai înalte). Acest efect se anulează fie dacă indicele de refracție al particulei și al mediului sînt egali (în acest caz indicele relativ  $n$  este egal cu 1), fie dacă raza  $r$  a particulei este foarte mică în raport cu lungimea de undă a radiației incidente. În unele cazuri se pot obține pulberi în care raza particulelor este mai mică decît  $3\mu$ . Pentru aceasta se aplică diferite procedee. De exemplu se dizolvă substanța într-un dizolvant volatil, se întinde o cantitate limitată de soluție pe un suport orizontal, transparent în infraroșu, și se evaporă dizolvantul; operația se repetă pînă cînd se obține un strat convenabil, omogen, de pulbere fină. Orizontalitatea suportului (o fereastră de NaCl, KBr, KRS-5 etc.) se poate asigura lăsîndu-l să plutească pe suprafața mercurului dintr-un vas așezat într-un exsicator de vid. Unele substanțe pot fi pulverizate fin în vibratoare electromagnetice. Alteori particulele fine sînt separate prin centrifugare și sedimentare în diferite lichide sau prin atracție electrostatică etc. Un procedeu excelent îl constituie liofilizarea.

O îmbunătățire importantă a spectrului se obține dacă pulberea este încorporată într-un mediu cu indice de refracție cît mai apropiat de al sub-

stanței respective. În acest fel, valoarea indicelui relativ  $n$  fiindă către 1 și valoarea produsului  $(n-1)r$  scade.

Cele mai răspândite tehnici de încorporare a pulberilor sînt: *suspensia în nujol* (denumirea obișnuită a uleiului de parafină farmaceutic) și *pastilarea în bromură de potasiu*.

a. **Suspensia în nujol.** Se pulverizează fin cîteva miligrame de substanță și se amestecă într-un mojar de agat cu 1—3 picături de ulei de parafină pînă la obținerea unei suspensii omogene. Cu ajutorul unei spatule flexibile această suspensie este depusă pe o fereastră de clorură de sodiu sau bromură de potasiu pe care s-a așezat în prealabil un distanțier de circa 0,02 mm. Fereastra se așază pe o garnitură de hîrtie într-un suport pentru cuve demontabile (v. fig. 11.40), se aplică deasupra o a doua fereastră, apoi o nouă garnitură de hîrtie, urmată de placa metalică superioară. Piulițele de fixare se strîng uniform și moderat. Spectrul se înregistrează utilizînd în fasciculul de referință, fie o fereastră de compensație fie un strat de nujol corespunzător. De obicei se renunță la compensație, deoarece din cauza absorbțiilor intense ale uleiului de parafină (v. fig. 11.41) nu se pot folosi regiunile vibrațiilor de valență și de deformare (11 (v. p. 189). Pentru studiul acestor regiuni se folosesc hidrocarburi complet halogenate [de exemplu hexaclor-butadienă, hexaclor-ciclopentadienă, perfluorokerosen (petrol perfluorurat), etc.].

Substanța poate fi de asemenea dispersată într-un lichid cu ajutorul ultrasunetelor sau prin adăugarea unui agent de dispersie. De exemplu, folosind stearat de aluminiu ca agent de dispersie s-au obținut suspensii în tetraclorură de carbon și în sulfuri de carbon. Materialele care nu se pot pulveriza în condiții normale de temperatură (materiale plastice, rășini sintetice etc.) se pot răci la temperaturi joase, fragmentîndu-se apoi cu un ciocan. Fragmentele răcite sînt supuse unei pulverizări la temperatură scăzută.

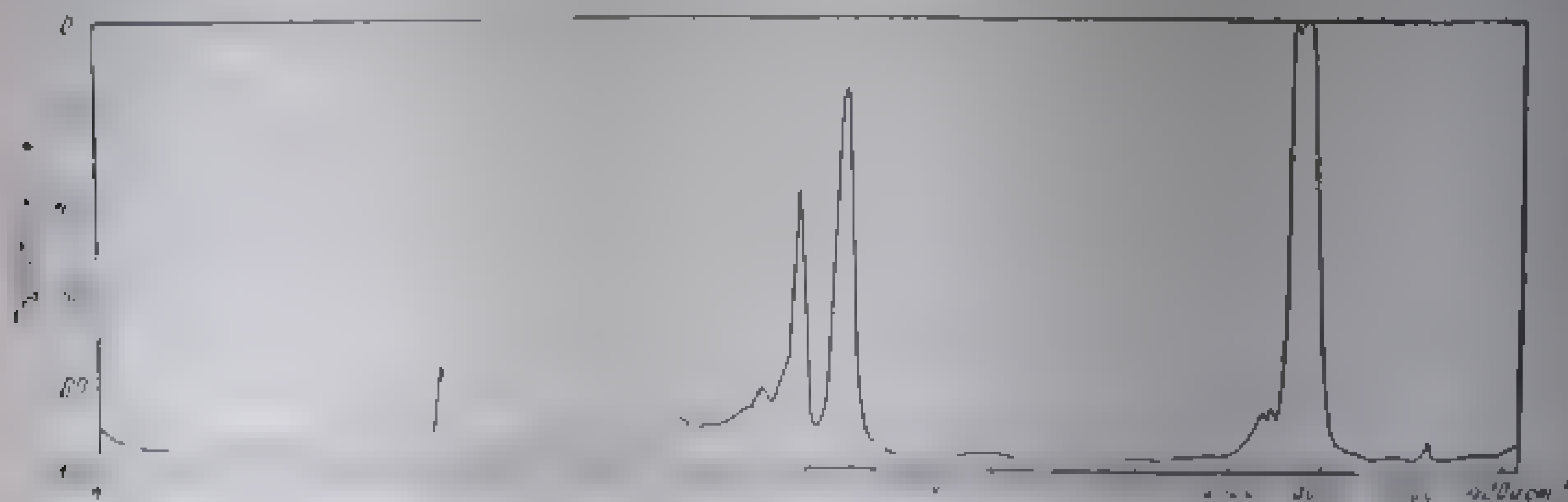


Fig. 11.41. Spectrul infraroșu al unui film lichid (0,02 mm) de nujol.

b. **Pastilarea în bromură de potasiu.** Acest procedeu se bazează pe plasticitatea bromurii de potasiu la presiuni nu prea înalte și pe faptul că această substanță nu absorbe între 400 și 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Tehnica încorporării probei într-o pastilă de bromură de potasiu este următoarea: substanța de analizat, fin pulverizată, se aduce la celula unui vibrator împreună cu bromura de

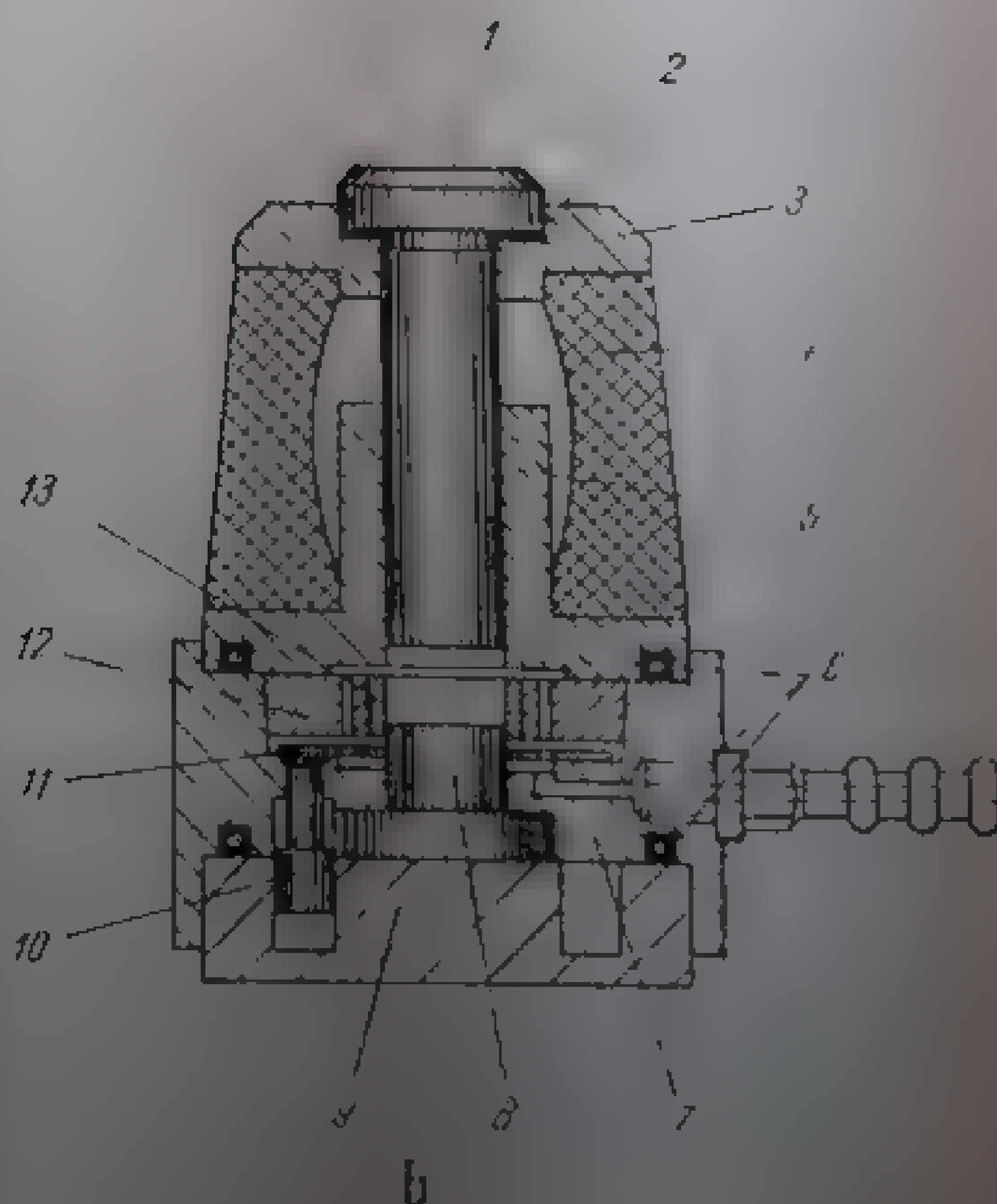
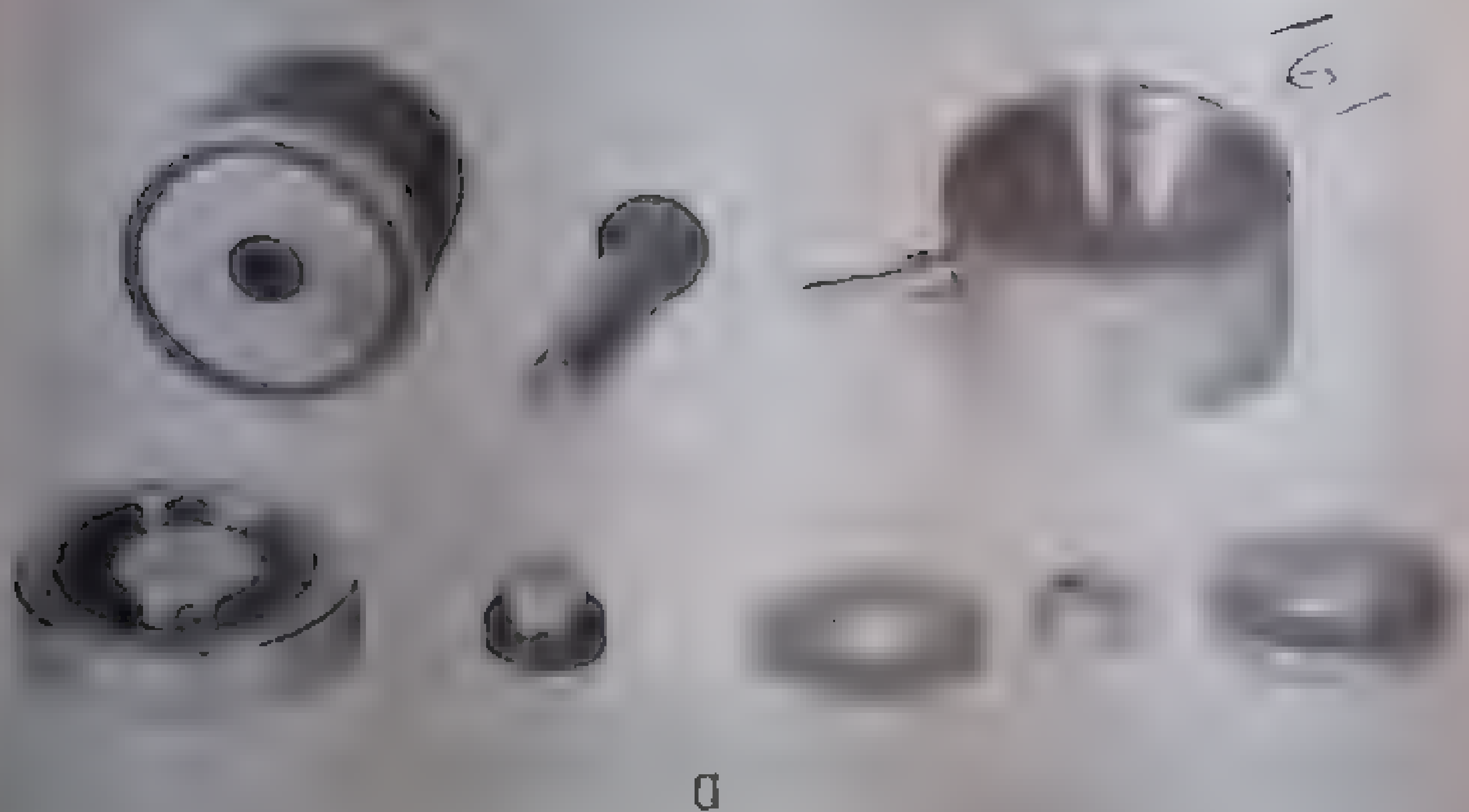


Fig. 11-13. Matrușă pentru pastilarea  
protelor.

a - matrușă demontată; b - schema ma-  
trulei; 1 - poanson superior; 2 - garnitură  
de etanșare; 3 - placă superioară; 4 - tam-  
pon de cauciuc; 5 - ghidaj; 6 - garnituri  
de cauciuc; 7 - corpul matriței; 8 - poan-  
son inferior; 9 - placă inferioară; 10 - știft  
pentru deblocare; 11 - placă pentru deblo-  
care; 12 - inel de rezistență; 13 - inelul  
pastilei.

potasiu<sup>1</sup> pulverizată și uscată în prealabil<sup>2</sup>; după câteva minute de amestecare, pulberea se introduce într-o matriță de oțel inoxidabil (v. fig. II.45) și se presează cu o forță de 10–12 tf/cm<sup>2</sup> timp de câteva minute<sup>3</sup>. Înainte și în timpul aplicării presiunii se evacuează aerul din matriță pentru a se evita apariția fisurilor datorite „exploziilor” aerului comprimat între particule, după încetarea presiunii. Pastila obținută trebuie să fie transparentă sau puțin translucidă. Proba este așezată într-un suport special; compensația se face cu o pastilă de bromură de potasiu pură. În funcție de dimensiunile matriței se pot obține pastile cu diametre de 12–25 mm care necesită 1–2 mg substanță de analizat. Se pot obține, de asemenea, pastile foarte mici, dreptunghiulare sau cuculate cu diametriul de 1–3 mm; cantitatea de substanță necesară este, în acest caz, de ordinul microgramelor. Pentru înregistrarea spectrului este necesar să se utilizeze un microiluminator (v. p. 172 și fig. II.51). Microanalize de acest fel se execută mai ales în studiul produselor fitofarmaceutice și biochimice.

În locul bromurii de potasiu se poate folosi clorură sau iodură de potasiu, clorură de sodiu sau halogenurii de amoniu. Este posibilă de asemenea pastilarea în teflon. Acest material prezintă avantajul că nu este higroscopic.

În spectrele obținute prin tehnica pastilării în bromura de potasiu (ca și a suspensiei în nujol) pot fi observate trei aspecte caracteristice asociate cu mărimea particulelor și cu starea cristalină.

Primul dintre acestea (și cel mai frecvent) este scăderea progresivă a transmisiei spre frecvențele mai mari (v. p. 159 și fig. II.46).

Al doilea aspect caracteristic este efectul Christiansen: în vecinătatea mufișă a unei linii de absorbție, spre frecvențe mai înalte, transmisia atinge valori mai mari decât cele așteptate în mod normal. Fenomenul este



Fig. II. 46. Spectrul infraroșu al unei substanțe solide pastilale în bromură de potasiu.

concluzia că dimensiunile particulelor se manifestă în apariția unei benzi de absorbție care se învecinează cu o fracție care o variază rapidă cu frecvența și care este asociată în cele din urmă cu indicele de refracție al particulelor.

<sup>1</sup> Se poate folosi și bromura de potasiu cu 300–500 mg KBr.

<sup>2</sup> Se poate folosi și bromura de potasiu dizolvată în apă și de asemenea liofilizată. Pe măsură ce se usucă, se obține o pulbere foarte fină, care se usucă și se usucă.

<sup>3</sup> Dacă se folosește o matriță de teflon, se pot folosi și matrițe de teflon.

devine egal cu indicele de refracție al mediului, indicele relativ  $n$  (v. p. 159) este egal cu unitatea și difuziunea luminii nu se mai produce. În această situație spectrul tratat, într-o regiune  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$ , este foarte slab. În fig. II.17 este redată regiunea  $2800-3200\text{ cm}^{-1}$  a spectrului matriței și al 1,2,3,4-tetrabrom-*n*-lobutanului, în care benzile sînt distorsionate printr-un efect Christiansen.

Al treilea aspect caracteristic posibil în spectrele infraroșu ale substanțelor în stare solidă este dispariția, apariția sau modificarea unor benzi. Acesta fenomen se poate datora fie unor transformări polimerice provocate în timpul pulverizării sau presării, fie orientării substanței astfel încît direcția momentului de tranziție al unei vibrații să coincidă cu direcția de propagare a radiațiilor sau să prilejuiască fenomenul de *dicroism* (v. p. 176).

Analiza cantitativă a probelor pastilate este posibilă numai cu condiția unei standardizări riguroase a tehnicii de preparare. Precauțiile se referă în special la reproductibilitate, deoarece fenomenele care influențează reproductibilitatea (reflexiile, difuziunea radiațiilor, variațiile grosimii de strat) sînt greu controlabile. Pentru determinarea grosimii pastilei se utilizează de obicei standarde interne care au benzi de absorbție în afara regiunilor în care absoarbe substanța de analizat. Astfel de standarde sînt: tiocianatul de potasiu ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ), ferocianura de potasiu ( $2100\text{ cm}^{-1}$ ), carbonatul de potasiu ( $875\text{ cm}^{-1}$ ) etc.

În general, avantajele pastilării sînt următoarele: spectrul obținut nu conține decît benzile datorite substanței; în unele cazuri se poate obține o rezoluție mai bună decît în alte medii; deși dificilă, analiza cantitativă se poate efectua atunci cînd nu se poate face acest lucru sub alte forme; pierderile de energie prin difuziunea luminii în probă sînt mai mici decît în alte tehnici de preparare a probelor solide; dacă substanța nu se alterează în timp pastilele se pot păstra în exsicator vreme îndelungată; datorită stabilității mecanice a pastilelor se pot înregistra spectrele la temperaturi înalte sau joase sau se poate urmări chiar descompunerea termică a substanței încorporate.

Dezavantajele principale ale tehnicii pastilării sînt următoarele: datorită higroscopicității, pastila conține întotdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de apă care absoarbe la circa  $1640$  și  $3340\text{ cm}^{-1}$  și care poate activa unele interacțiuni între matrice și substanța încorporată; cînd proba este o substanță ionizabilă poate avea loc un schimb de ioni; spectrul obținut poate să nu concorde cu spectrele înregistrate prin utilizarea altor tehnici; în cazul anumitor substanțe (de exemplu hidrocarburi aromatice condensate, acizi organici etc.) nu se obțin spectre satisfăcătoare; pulverizarea și presarea substanței pot conduce la modificări fizice sau chimice ale substanței; la pulve-

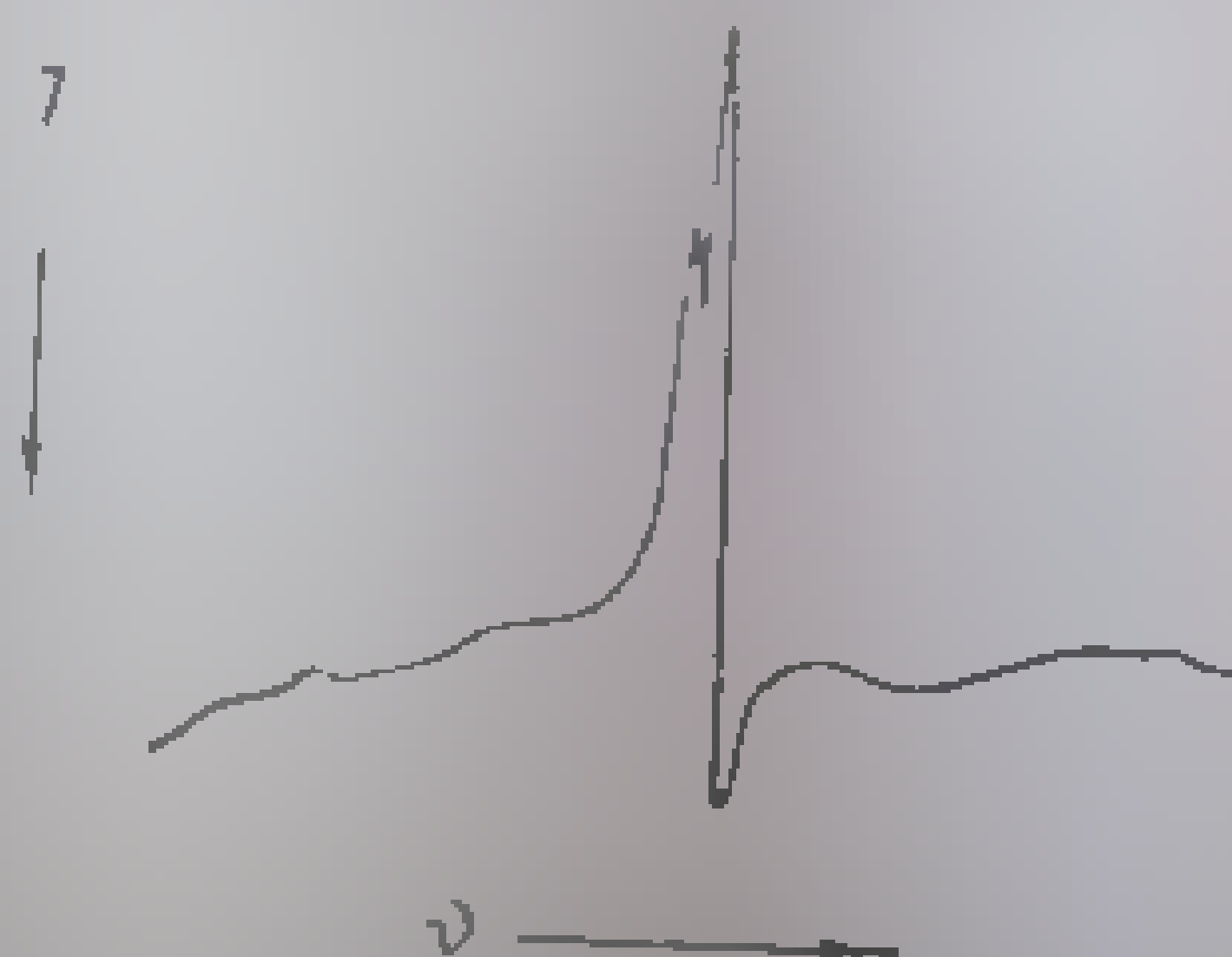


Fig. II. 17 Benzi  $\nu\text{CH}$  distorsionate prin efect Christiansen

rizarea în mojar bromura de potasiu poate fi impurificată, prin abraziune, cu materialul mojarului.

În afara tehnicilor menționate există numeroase alte procedee de preparare a probelor care se aplică de la caz la caz. Astfel sînt: obținerea unor filme solide din soluții sau din topitură<sup>1</sup>, prin presarea materialului sau trecerea prin valț, secționarea la microtom etc.

Prin folosirea unei tehnici noi, *reflexia totală atenuată*, pot fi analizate în infraroșu o serie de substanțe sau corpuri care nu pot fi prelucrate, cum și filme sau lichide puternic absorbante. Dispozitivul are ca element principal o prismă la baza căreia se presează proba de analizat. Radiațiile cad pe fața de incidență a prismei sub un unghi astfel ales încît la interfața prismă-probă să aibă loc reflexia totală. Fasciculul reflectat, atenuat prin absorbția în probă a unei fracțiuni din radiațiile incidente, iese prin fața opusă a prismei, apoi este dirijat spre unitatea fotometrică a aparatului. Atenuarea răsunătoare în probă este de ordinul de mărime al lungimii de undă a radiației absorbite și depinde atât de raportul indicilor de refracție ai celor două medii (prisma trebuie să aibă un indice de refracție mai mare decît proba), cît și de unghiul de incidență. Se folosesc prisme<sup>2</sup> de KRS-5, AgCl, Ge etc. Metoda poate fi folosită și în analiza cantitativă.

Prin acest procedu pot fi înregistrate spectrele infraroșu ale unei game extrem de variate de probe solide, lichide sau viscoase ca: sticle, materiale plastice, fibre, cauciucuri, vopsele, soluții apoase, alimente, produse biologice etc.

#### 4. Dizolvanți pentru spectroscopia în infraroșu

Din cele arătate rezultă că, atunci cînd este posibilă, prepararea probei sub formă de soluție este preferabilă. În acest caz, problema de bază o constituie alegerea dizolvantului.

Un dizolvant folosit în infraroșu trebuie să aibă benzi cît mai puține și de intensitate mică, și să prezinte posibilități minime de interacțiune cu substanța dizolvată. Cu alte cuvinte, molecula dizolvantului trebuie să fie cît mai simetrică și nepolară.

Aceste condiții sînt îndeplinite de sulfura de carbon și tetraclorura de carbon (v. fig. 11.48) și tetraclorură de carbon (v. fig. 11.49). Pentru sisteme de compensație cu dublu fascicul se pot efectua, în lungimea de undă spectrală aproape tot domeniul în care se fac determinările (1000-1600  $\text{cm}^{-1}$ ). Regiunea îngustă în care acești dizolvanți absorb intens (1400-1600  $\text{cm}^{-1}$ ) poate fi acoperită de tetraclor-etilenă (v. fig. 11.50).

În cazul în care soluțiile sunt insuficientă și a altor compuși organici, se folosesc adesea ca dizolvanți solulii de carbon și sulfură de carbon.

<sup>1</sup> De exemplu, analiza în infraroșu a naftalinei în stare solidă nu se poate efectua decît prin prepararea unui film solid din topitură. Orice altă metodă de preparare (pastilarea, suspensii etc.) dă rezultate foarte slabe sau false.

<sup>2</sup> În unele dispozitive (de ex. dispozitivul ATR, Perkin-Elmer) prisma este înlocuită cu un cilindru sau cilindric.

<sup>3</sup> Pentru mărirea solubilității se pot folosi unele adaosuri. De exemplu 0,5 pînă la 2% de carbon în soluție solubilizată în tetraclorura de carbon și în sulfură de carbon.



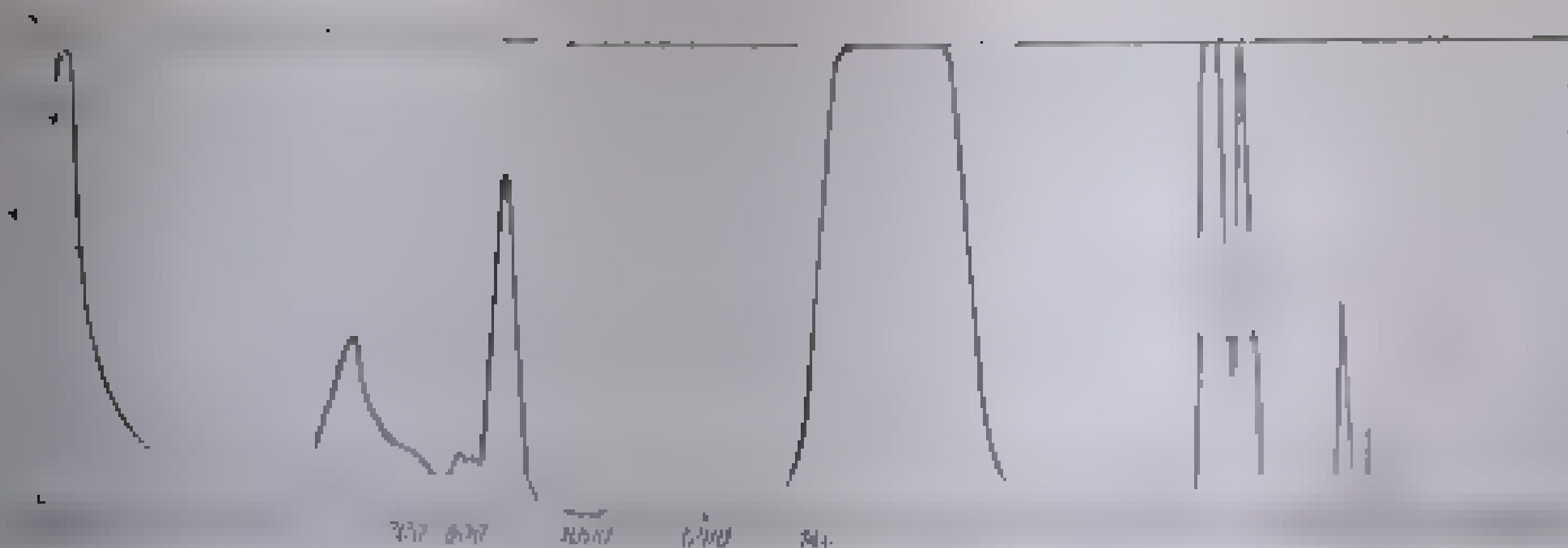


Fig. 11. 48. Spectrul infraroșu al sulfurii de carbon (proșama stratului I).

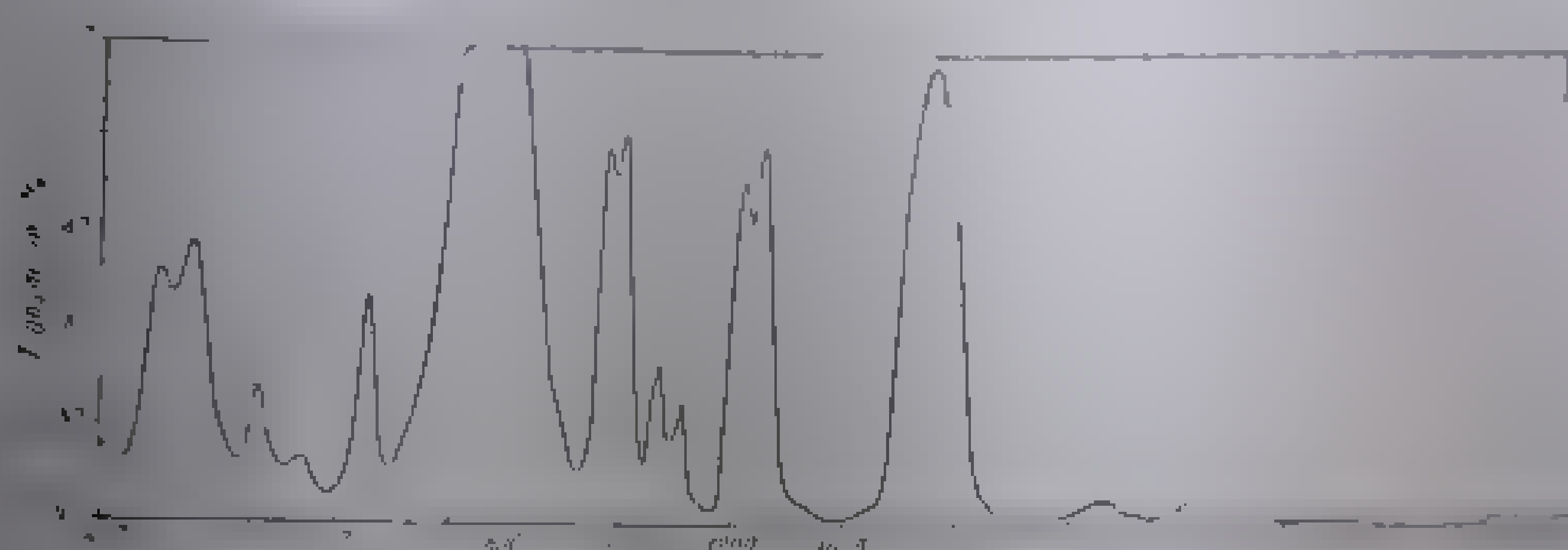


Fig. 11. 49. Spectrul infraroșu al tetrachlorurii de carbon ( $l = 0,63$  mm).

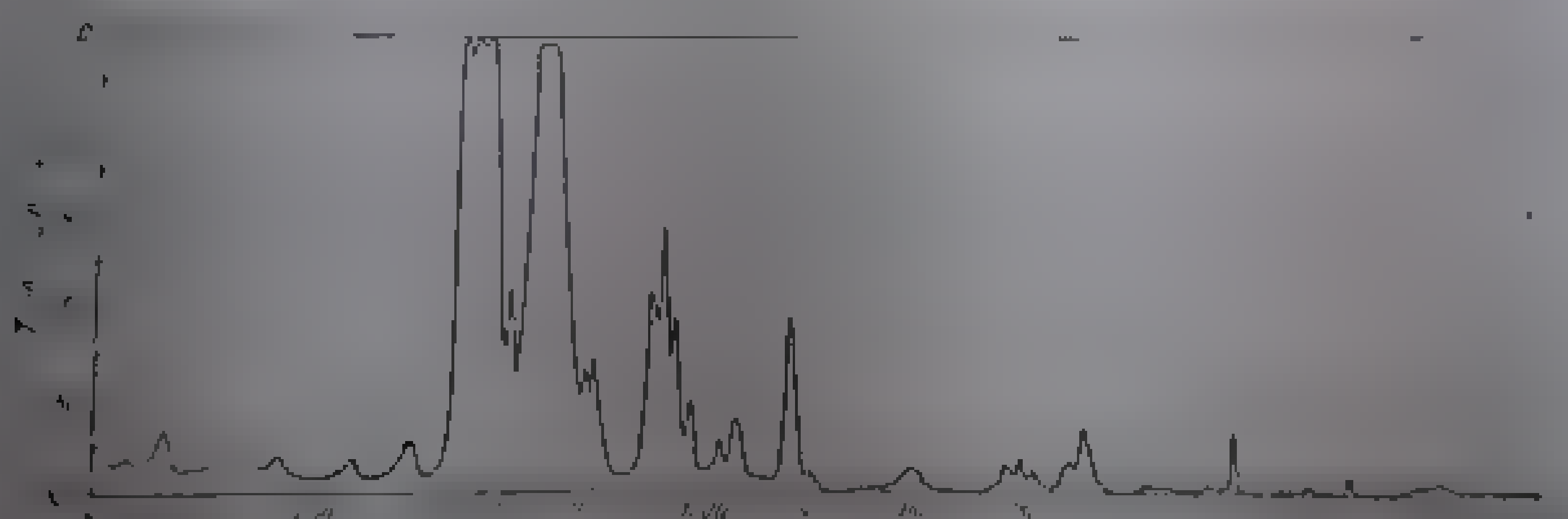


Fig. 11. 50. Spectrul infraroșu al tetrachlor-etilenei ( $l = 0,11$  mm).

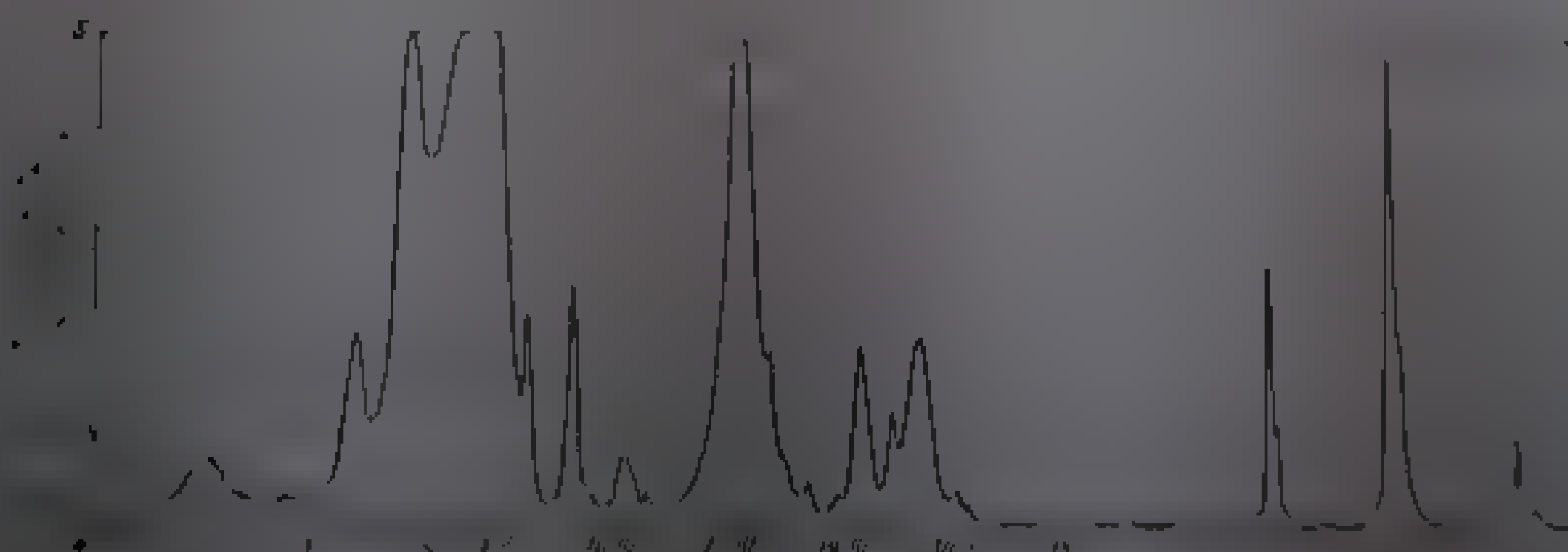
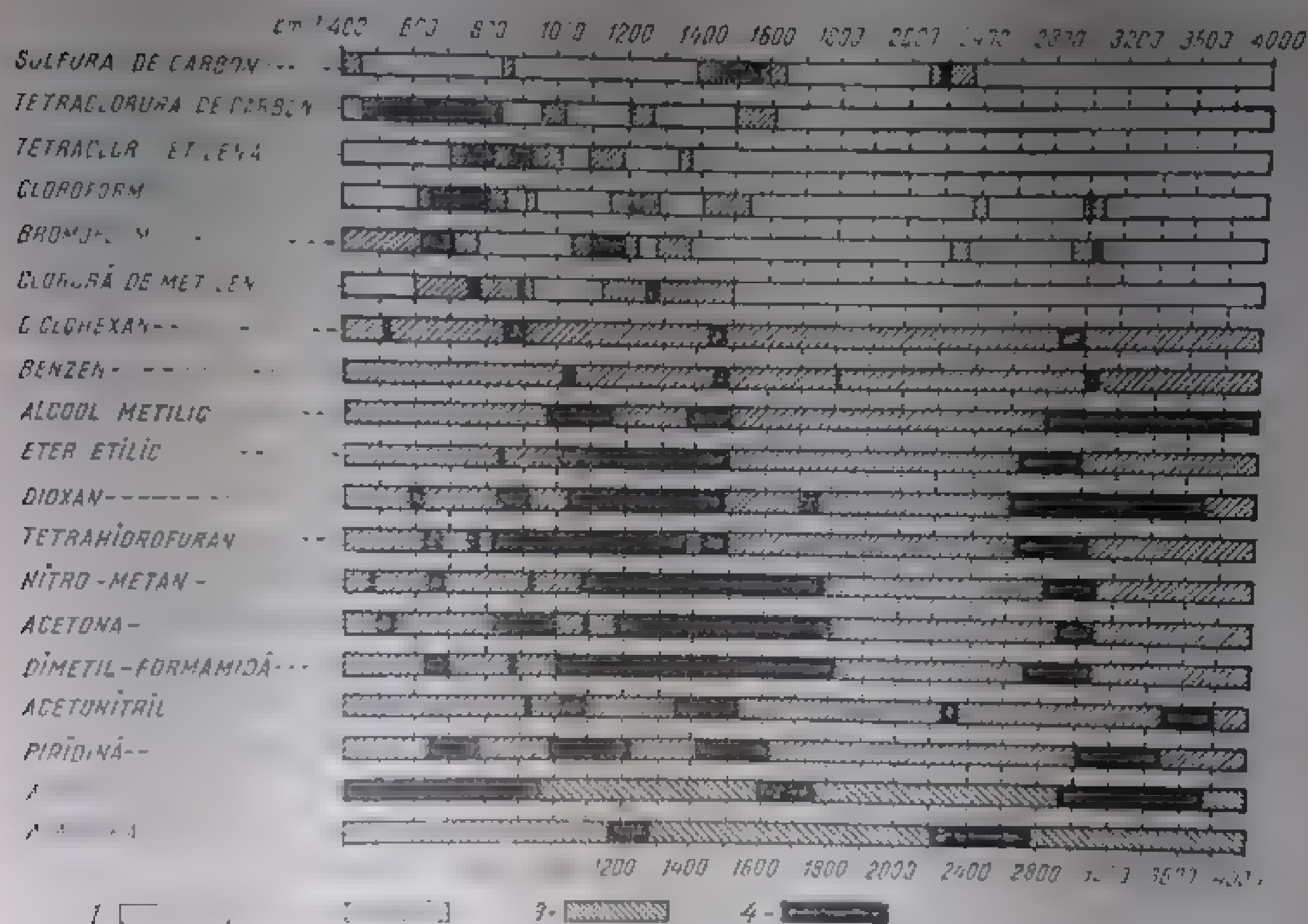


Fig. 11. 51. Spectrul infraroșu al cloroformului ( $l = 0,11$  mm).

necesar să se recurgă la dizolvanți polari, de exemplu la cloroform (v. fig. II.51). Pentru a se obține un spectru complet se utilizează uneori mai mulți dizolvanți, fiecare dintre aceștia avînd transmisii satisfăcătoare în regiuni unde ceilalți absorb intens. În fig. II.52 sînt redată schematic zonele în care pot fi utilizați cîțiva dintre dizolvanții folosiți în infraroșu. Este recomandabil



Dizolvanți pentru spectroscopia în infraroșu:

1 - folosit în straturi pînă la 1 mm; 2 - idem, pînă la 0,1 mm; 3; 4 - regiuni în care dizolvantul nu poate fi folosit.

ca spectrele cîmpului să fie înregistrate în cuve de diferite grosimi chiar cu aceeași substanță.

Absorbțiile cîmpului se compensează umplînd cuva de referință (cuvele sînt lecționare în perechi) cu dizolvantul respectiv. La soluției cercetate, această compensație nu mai e posibilă cînd cîmpul substanței devine apreciabil și grosimile straturilor de dizolvant parcurse de cele două fascicule devin inegale. Cînd este necesară o compensație exactă se utilizează o cuva specială, cu strat variabil (v. fig. II.53). Aceasta este construită pe principiul seringii cu piston. Un cilindru cu pistonul fixat este înfățișat ca o fereastră de NaCl sau KBr. Alaltă fereastră formează capul pistonului a cărui poziție



stabilește cu o precizie de 1 $\mu$  grosimea stratului de lichid care poate fi cuprinsă între 0 și 5 mm. Umplerea cuvei se face cu o seringă care constituie în același timp vasul de refulare.

În unele cazuri este necesar să se determine spectrul infraroșu al unei substanțe în soluție apoasă. Utilizarea apei ca dizolvant în infraroșu este dificilă datorită, pe de o parte, absorbțiilor sale intense, iar pe de altă parte, faptului că dizolvă materialele din care se confecționează în mod uzual ferestrele cuvei.

Absorbția intensă a apei se explică prin numărul mare de molecule pe unitatea de grosime de strat, datorit masei moleculare mici și densității relativ mari. Din cauza asociațiilor intermoleculare prin legături de hidrogen benzile de absorbție ale apei sînt largi.

Al doilea inconvenient, atacarea ferestrelor, este mai ușor de evitat prin utilizarea unor materiale insolubile în apă (v. tabela II.1 la p. 119).

Din cele arătate rezultă că stratul de soluție apoasă trebuie să fie foarte subțire; aceasta implică o concentrație mare a soluției și o mare imprecizie cantitativă.

Pentru obținerea unui spectru complet, în regiunile de absorbție maximă a apei se utilizează apa grea, ale cărei benzi sînt deplasate la frecvențe mai joase prin efect izotopic.

### 5. Efectul dizolvantului asupra benzilor de absorbție

Se poate afirma că nu există un dizolvant practic inert. Vibrațiile moleculare, cu excepția vibrațiilor de schelet și ale legăturilor nepolare, sînt influențate mai mult sau mai puțin de natura dizolvantului în care se execută determinarea. În general, benzile corespunzătoare vibrațiilor de valență sînt deplasate spre frecvențe mai joase, iar cele corespunzătoare vibrațiilor de deformare sînt deplasate spre frecvențe mai înalte. În unele cazuri au loc modificări importante de intensitate. Cu toate că factorul specific care determină influențele dizolvantului nu este încă bine cunoscut, efectul observat a fost utilizat în numeroase cazuri pentru confirmarea unor atribuții nesigure prin observarea deplasării benzilor în diferiți dizolvanți sau pentru obținerea unor modificări suplimentare asupra polarității legăturilor. Deplasările benzilor și modificările de intensitate induse de dizolvant sînt asemănătoare cu cele provocate de schimbările prin legături de hidrogen, ceea ce sugerează că interpretarea rezultatelor experimentale a acestor două aspecte se poate face pe baze teoretice comune. Primele încercări de fundamentare teoretică a efectelor dizolvantului aparțin lui Kirkwood, Bauer și Magat (K.B.M.). Luînd ca model un oscilator biatomic în mediul continuu format de dizolvant, acești autori consideră că modificarea frecvenței oscilatorului este datorită polarizării instantanee a moleculelor de dizolvant, indusă de dipolul oscilant al moleculei dizolvate. Deplasarea relativă a frecvenței  $\Delta\nu/\nu$  se consideră în raport cu frecvența oscilatorului în fază de vapori  $[\Delta\nu/\nu = (\nu_{exp} - \nu_{vd})/\nu_{exp}]$

și se exprimă în funcție de constanta dielectrică  $\epsilon_0$  și de  $\epsilon_0 + 1$  în funcție de relația K.B.M.:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 1} \quad (11.41)$$

În această relație,  $C$  este o constantă care depinde de proprietățile electrice ale oscilatorului dipolar în soluție.  $\Delta\nu$  este diferența de frecvență și colaboratorii au arătat că, în multe cazuri, relația (11.41) nu este valabilă. O înlocuire a constantei dielectrice cu  $\epsilon_0 + 1$  înlocuind  $\epsilon_0$  în relația (11.41) nu aduce decât o îmbunătățire la parametrii de calcul pentru dizolvanți nepolari; în cazul dizolvanților polari se înregistrează abateri considerabile. Relația (11.41) a fost extinsă de Buckingham și de altcui unei analize mecanice cuantice. Forma simplificată a relației este:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + \frac{1}{2} C_2 \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) + \frac{1}{2} C_3 \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right), \quad (11.42)$$

pentru dizolvanți nepolari și:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2 \left( \frac{\epsilon_0 - 1}{2\epsilon_0 + 1} \right) + C_3 \left( \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right), \quad (11.43)$$

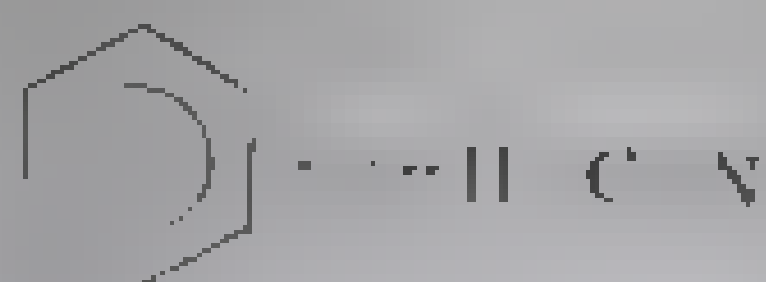
pentru dizolvanți polari. Constantele  $C$  sînt determinate de parametrii oscilatorului, momentul electric, polarizabilitatea și derivatele acestora. Relațiile lui Buckingham aduc o evidentă îmbunătățire a relației K.B.M., dar continuă să aibă o aplicabilitate limitată. Abaterile cele mai importante au loc în cazul legăturilor  $X-H$  ( $X=C, S, N$  etc.). Aceasta sugerează că deplasările de frecvență sînt determinate și de un factor specific de interacțiune intermoleculară de tipul  $X \overset{\delta+}{H} \cdots \overset{\delta-}{S}$  sau  $X \overset{\delta+}{Y} \cdots \overset{\delta-}{S}$  ( $S$  = dizolvant). Bellamy, Hallam și Williams au arătat că grupe  $X-H$  diferite prezintă deplasări de frecvență similare într-o anumită serie de dizolvanți. Înregistrînd pe abscisă deplasarea relativă  $\Delta\nu/\nu$  a frecvenței  $\nu(X-H)$  la compuși ca decaboranul, N-metil uretanul, fenolul și acidul clorhidric în soluții diluate în diferiți dizolvanți (tetraclorura de carbon, cloroform, clor-benzen, tetraclor-etan, sulfură de carbon, tetrabrom-etan, brom-benzen, benzen, nitro-benzen etc.), iar pe ordonată, deplasarea relativă  $\Delta\nu/\nu$  a frecvenței  $\nu(N-H)$  din piról, în aceeași serie de dizolvanți, s-au obținut drepte cu pante foarte diferite. Aceasta demonstrează că deplasările frecvențelor  $\nu(X-H)$  depind de proprietățile moleculei dizolvate și se datoresc în mare măsură interacțiunilor specifice dintre moleculele dizolvate și moleculele dizolvanțului. Protonul din grupa  $X-H$  poate interacționa fie cu electronii neparticipanți ai unui atom de azot, oxigen sau halogen, fie cu electronii  $\pi$  ai unui sistem nesaturat sau aromatic:



Tranziția continuă (observată în toate cazurile) de la soluții în dizolvanți polari (în care interacțiunea se manifestă cu certitudine printr-o legătură de hidrogen) la soluții în dizolvanți nepolari (în care interacțiunea este de natură

electrostatică) arată că tipul de interacțiune este același pentru toate legăturile  $X-H$ ; deplasările relative  $\Delta\nu/\nu$  depind numai de energia de interacțiune. Interacțiunile specifice pot fi puse în evidență și în amestecuri de dizolvanți. Dacă s-ar admite că factorul determinant al deplasării relative este exclusiv o proprietate globală a mediului, ar trebui să apară o singură bandă a cărei deplasare ar depinde de compoziția amestecului de dizolvanți. În realitate se pot distinge mai multe benzi ale căror poziții sînt apropiate de cele observate în fiecare dizolvanț în parte. Interacțiunea este competitivă, deoarece intensitatea benzii corespunzătoare asociației cu cel mai puternic acceptor de proton aflat în amestecul de dizolvanți crește pe măsură ce concentrația acestuia crește. Măsurări cantitative în astfel de sisteme pot constitui un mijloc de evaluare a puterii acceptoare de protoni a dizolvanților utilizați.

Rezultatele obținute de Thompson și colaboratorii cu molecule relativ simple, cum sînt  $HCN$ ,  $DCN$ ,  $CH_3CN$ ,  $CCl_3CN$ ,  $C_6H_5CN$ ,  $(CH_3)_2N-CN$  etc., concordă cu datele lui Bellamy, Hallam și Williams.<sup>1</sup> Ordinea dizolvanților este aceeași pentru grupele  $C-H$ ,  $C-D$ ,  $N-H$ ,  $B-H$  etc. Thompson și colaboratorii au măsurat deplasările relative ale frecvențelor  $\nu_{C-H}$  și  $\nu_{C-D}$  din  $HCN$  și  $DCN$  într-un număr mare de dizolvanți halogenați  $R-H$ lg. Ei au obținut relații liniare între frecvențele  $\nu_{C-H}$  și  $\nu_{C-D}$  și constanta  $\sigma^*$  Taft<sup>2</sup>. Aceasta sugerează că densitatea de electroni la atomul de halogen este un factor important în determinarea atracției moleculei dizolvate prin intermediul protonului respectiv. Cînd se utilizează ca dizolvanț o hidrocarbură aromatică, interacțiunea pare să aibă loc prin intermediul electronilor  $\pi$  ai nucleului aromatic:



$\nu_{C-H}$  și  $\nu_{C-D}$   $\nu_{C-H}$  și  $\nu_{C-D}$  liniare cu suma  $(\sigma_I + \sigma_R)$  a efectelor inductiv și mezonere al substituentului (această sumă poate fi considerată ca o măsură aproximativă a densității de electroni în centrul inelului aromatic). Cînd se utilizează dizolvanți aromatici halogenați, interacțiunea pare să aibă loc prin intermediul atomului de halogen



În cazul grupelor  $C=O$  și  $C=N$ , importanța proprietăților dielectrice ale dizolvanțului este mai mare decît în cazul grupelor  $X-H$ . Grupele  $C=O$  și  $C=N$  pot fi tratate cu o mai bună aproximație în termenii relației K.B.M. În amestecuri de dizolvanți nu se mai pot pune în evidență, decît în rare cazuri, benzile datorite interacțiunilor competitive. Grupele  $C-H$ lg se comportă asemănător cu grupele  $X=O$ .

Pentru determinarea importanței relative a efectului dielectric și a interacțiunilor intermoleculare specifice, Thompson propune adăugarea unui al patrulea termen,  $G_4\sigma^*$ , în relația lui Buckingham. În relația astfel modificată

<sup>1</sup> Factorul  $\sigma^*$  Taft este definit de reactivitatea alizilor carboxilici atîtfați. El este o măsură a puterii inductive a radicalului  $R$ .



termenii conținând constantele  $C_2$  și  $C_3$  sînt corelați cu efectul dielectric, în termenul conținând constanta  $C_4\sigma^*$  este corelat cu interacțiunile specifice. Concluzia principală a autorilor este că în cazul vibrațiilor  $\nu_{\text{C-H}}$ , interacțiunile specifice cu dizolvantul sînt mult mai importante decît efectul dielectric, în timp ce în cazul vibrațiilor  $\nu_{\text{C=O}}$  situația este inversă.

Toate cazurile menționate s-au referit la moduri de vibrație pure, neafectate de influențe externe, ca interacțiuni sterică sau electrică vibraționale. Interacțiunile sterică sau cuplajul vibrațiilor pot da naștere la comportarea în comportarea grupelor considerate, la diferențe de izvant.

Datorită dificultăților tehnice în obținerea unor vibrații comparabile de intensități benzilor, nu s-au putut stabili reguli mîlșite cu efectul dizolvantului asupra intensității absorbțiilor diferitelor vibrații. În această privință se pot face totuși unele observații: trecerea din faza de vapori în soluție cu un dizolvant nepolar este în general însoțită de o creștere a intensității benzilor (în unele cazuri această creștere este foarte accentuată), nu au fost înregistrate regularități în variația intensității cu dizolvantul; în general, forma benzii este dependentă de dizolvant; în multe cazuri s-a observat un paralelism între modificarea intensității și deplasarea de frecvență.

Tehnica variației dizolvantului poate fi folosită cu succes la confirmarea sau infirmarea unor atribuiri nesigure. De exemplu, Bellamy și Rogasch au demonstrat pe această cale că banda de la  $1590\text{ cm}^{-1}$  din 1-piridona este datorită grupei carbonil, în timp ce banda de la  $1650\text{ cm}^{-1}$  este datorită dublelor legături C=C, mai puțin polare. Aceiași autori au revizuit atribuțiile grupei C=S folosind tehnica variației dizolvantului. Prin metoda lui Bellamy, Hallam și Williams se pot obține indicații prețioase pentru atribuirea frecvențelor în cazul unor legături de același tip. După cum s-a arătat, comportarea unor astfel de legături într-o serie de dizolvanți este similară, dar pantele dreptelor obținute sînt diferite. De exemplu, autori au stabilit că valorile pantei în cazul grupelor C=O din cetone sînt apropiate de unitate, în timp ce grupele C=O din amide și uretani (care au frecvențe comparabile cu ale cetonei) au pante cuprinse între 0,4 și 0,6.

Scopul final al tuturor metodelor aplicate pentru cunoașterea factorilor care determină poziția și intensitatea benzilor de absorbție în infraroșu este cunoașterea și posibilitatea de a prevedea comportarea spectrală a diferitelor substanțe în funcție de proprietățile structurilor electronice ale moleculei și de proprietățile dielectrice ale mediului în care acestea sînt dizolvate.

\* \* \*

O analiză critică a tehnicilor de preparare a probelor pentru spectrofotometrie în infraroșu duce la următoarele concluzii:

1) Orice substanță poate fi studiată în infraroșu, cel puțin în una din cele trei stări de agregare. În general, cantitatea de probă necesară este foarte mică. De cele mai multe ori, substanța poate fi recuperată.

2) Starea fizică ideală a probei de analizat este starea gazoasă. În marea majoritate a cazurilor substanțele organice nu pot fi aduse în această stare.

Chiar în cazul în care este posibilă, analiza substanței organice în stare gazoasă prezintă dificultăți, mai ales la aprecierea intensității benzilor de absorbție.

3) Starea lichidă este practic cea mai adecvată pentru analiza în infraroșu. Lichidele pure sau substanțele dizolvate în dizolvanți apropriați pot fi manipulate cu ușurință, iar rezultatele obținute sînt reproductibile. Datorită faptului că lichidele pure absorb în general foarte intens, se preferă analiza lor în soluție. La interpretarea rezultatelor trebuie să se țină totdeauna seamă de efectele dizolvantului utilizat asupra poziției, formei și intensității benzilor de absorbție.

4) Substanțele se analizează în stare solidă numai dacă nu pot fi aduse în soluție sau pentru a se obține informații suplimentare în legătură cu structura moleculară.

### CAPITOLUL 3

## DISPOZITIVE SPECIALE

### 1. Dispozitiv pentru microanaliză

Uneori dimensiunile probei sînt mai mici decît secțiunea utilă a cuvei sau a suportului respectiv (v. p. 132). În aceste cazuri, o parte din radiații trec pe lângă probă și valorile extincției măsurate sînt mai mici decît cele reale<sup>1</sup>. Pînă la o anumită limită (determinată de pierderea de energie), erorile pot fi evitate reducîndu-se în mod egal, prin ecranare, secțiunea ambelor fascicule. Cînd dimensiunile probei sînt prea mici este necesar să se utilizeze un dispozitiv care să concentreze energia întregului fascicul pe suprafața probei. În fig. 11-51 este redat dispozitivul de microiluminare adaptabil la spectrofotometrul UR-10. Cu ajutorul acestui dispozitiv se poate efectua microanaliza probelor lichide sau solide. Un sistem de lentile (1a, 1b, 7a și 7b) formează în planul secțiunii principale a probei imaginea sursei, mășorată de patru ori. Secțiunea utilă a microcuvei (prin care trece, în mod direct, întregul fascicul de radiații) are dimensiuni de maxime 0,8 × 1 mm<sup>2</sup>. Microcuvetele livrate împreună cu dispozitivul au dimensiuni de 1 × 1 mm<sup>2</sup> și o grosime a stratului de 1 mm (deci un volum de 1 · 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>). Micropastilele de bromură de potasiu trebuie să aibă un diametru de 0,5 mm. Pentru obținerea unei pastile cu grosimea de 1 mm se întind pe o suprafață de 25 mg KBr. Cantitatea de probă necesară este de ordinul a 10<sup>-3</sup> g. Eficiența microiluminatorului fără cuvă este de 55–65%. Pierderile de energie se datoresc, în cea mai mare parte, reflexiilor pe suprafețele lentilelor.

În unele cazuri se poate, de asemenea, sub denumirea, improprie de *microscop*, dispozitiv de microiluminare (macroiluminatoare) în care se utilizează oglinzi în locul lentilelor.

La utilizarea microiluminatoarelor trebuie să se țină seamă de o serie de factori care pot influența nefavorabil rezultatele. Astfel, convergența razelor

<sup>1</sup> Are loc așa numita „diluiție spectrală”.

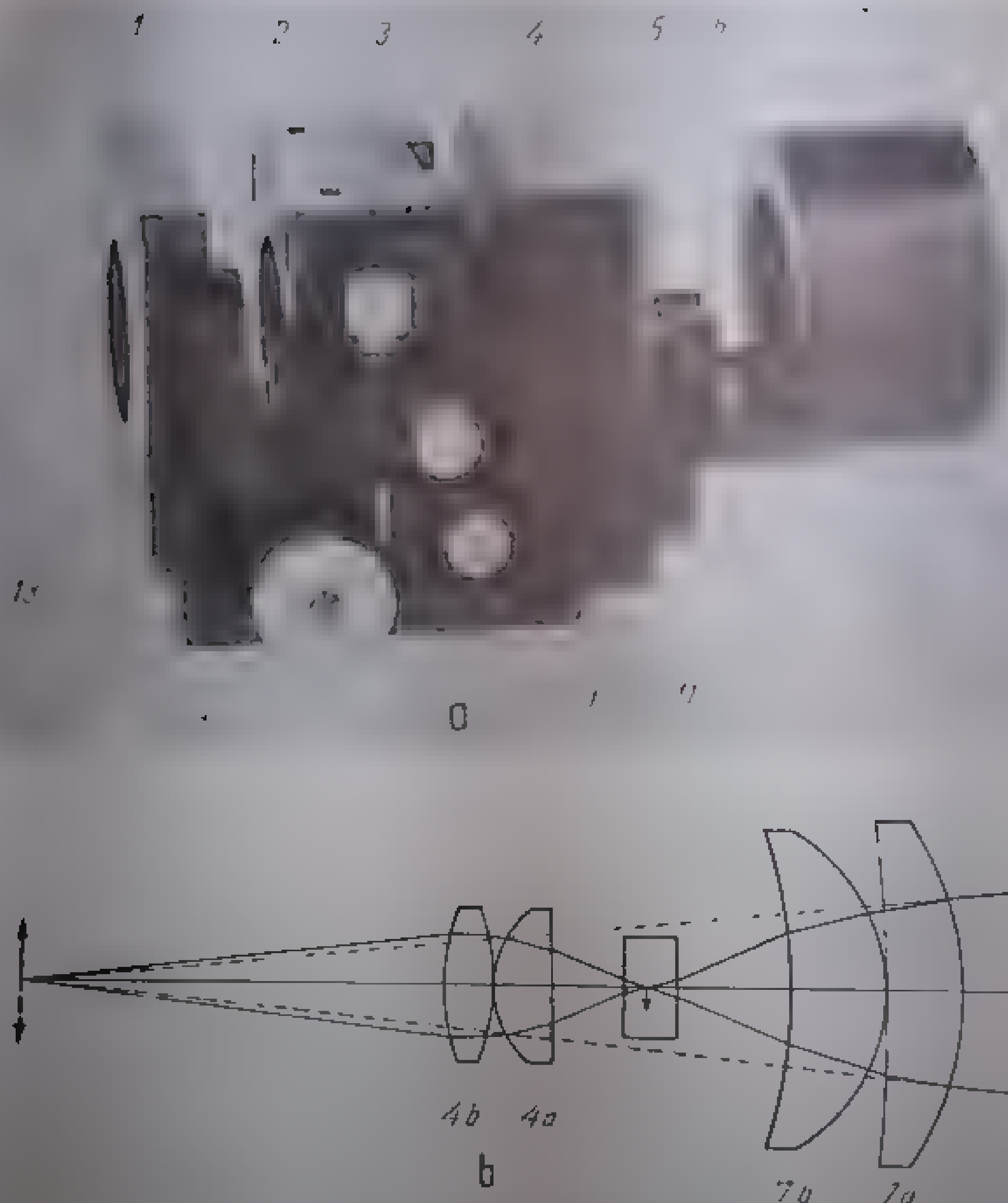


Fig. 11-53. Macroanalyzer.

*a* — aspect exterior, *b* — schemă;  
 1 — suport de fixare; 2 — sistemul de reglaj optic; 3 — reglaj vertical, 4 — corpul lentilelor 4a și 4b; 5 — suport-ceran în formă de U; 6 — arc lamelar pentru fixarea microcuvetei; 7 — corpul lentilelor 7a și 7b; 8 — masa probei pe care se așază suportul microcuvetei 9 (placa mesei se prelungește sub corpul lentilelor 4, fixându-se în sistemul de reglaj optic); 9 — suportul microcuvetei; 10 — reglaj (rotire) în jurul axei optice; 11 — reglaj orizontal, perpendicular pe axa optică; 12 — reglaj orizontal de-a lungul axei optice, 13 — arc lamelar pentru fixarea dispozitivului (Carl Zeiss-Jena).

face ca stratul de substanță parcurs să fie mai mare decât grosimea probei deoarece, în afară de raza centrală, toate celelalte raze parcurg în probă drumuri oblice cu atât mai lungi cu cât sînt mai periferice. Aceasta face ca valorile extincției măsurate să fie mai mari decât cele reale. Corecțiile necesare depind pe de o parte, de indicele de refracție și de absorbția probei, iar pe de altă parte de convergența razelor.

Pierderile inerente de energie implică mărirea fanțelor ducând astfel la scăderea puterii de rezoluție a monocromatorului. În cazul probelor de dimensiuni foarte mici (de exemplu fibre sau cristale mici), fanțele pot fi la un moment dat mai largi decât proba și atât raportul semnal-zgomot cât și rezoluția ating valori limită nesatisfăcătoare. În general este preferabil să se mărească, în măsura posibilităților, puterea de emisie a sursei.

Trebuie să se țină seamă de faptul că unele probe (mai ales preparatele biochimice) sînt termolabile. În unele cazuri se recomandă să se determine în prealabil punctul de topire al probelor care urmează să fie analizate. Încălzirea prea puternică a probei se poate evita prin dispunerea microiluminatorului nu între sursă și fanta de intrare, ci între fanta de ieșire a monocromatorului și detector.

## 2. Dispozitiv pentru reflectometrie

Pentru măsurarea gradului de reflexie în infraroșu al oglinzilor, al diferitelor sticle, al cristalelor, materialelor plastice, filtrelor de reflexie etc. se utilizează un dispozitiv de tipul celui redat în fig. 11.55. Dispozitivul este compus din trei oglinzi dispuse simetric. Oglinda 1 reflectă radiațiile sursei sub un unghi de  $55^\circ$ . Oglinda 2 reflectă mai departe fasciculul sub un unghi de  $20^\circ$ ,

2

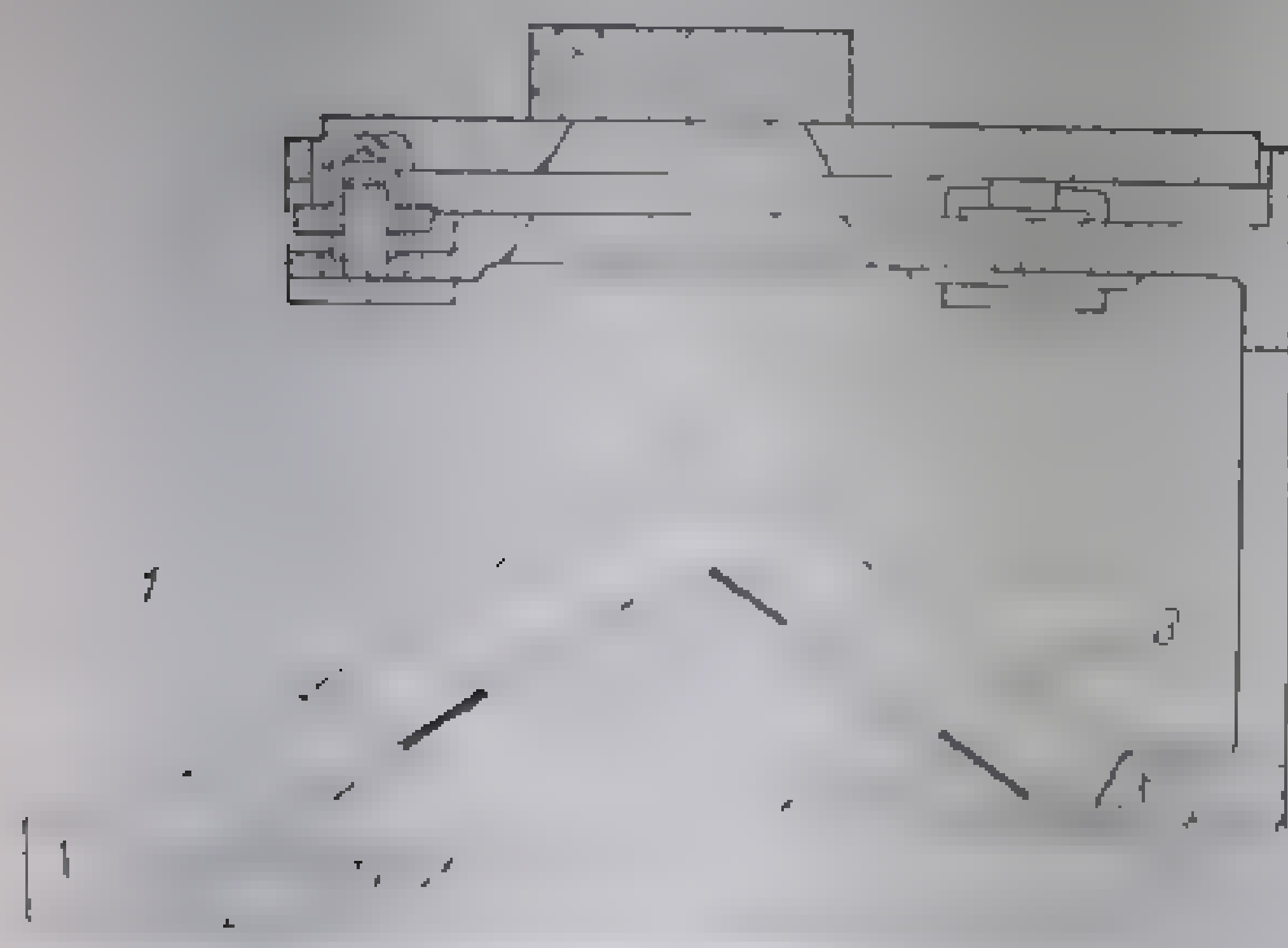


Fig. 11.55. Dispozitiv pentru reflectometrie în infraroșu: 1 - oglindă standard; 2 - proba; 3 - oglindă plană

iar oglinda 3 redă razelor direcția inițială. Proba, introdusă într-un suport, este așezată în locul uneia dintre oglinzile 1 sau 2 care este luată drept referință. Se pot efectua deci măsurări de reflexie sub două unghiuri de incidență diferite ( $55^\circ$  și  $20^\circ$ ).

Acesta permite determinarea prin calcul a proprietăților absorbante (coeficientul de absorbție) și dispersante (indecele de refracție) ale probei. Pentru obținerea unor rezultate bune este necesar ca puterea de reflexie a probei să fie suficient de diferită de fiecare din cele două unghiuri de incidență.

## 3. Dispozitiv pentru atenuarea fasciculului de referință (diaphragmă de compensație)

Diferitele pierderi de energie prin reflexie, absorbție sau difuziune, datorită probei sau dispozitivelor descrise mai sus, duc la apariția unei absorbții de fond care provoacă mai mult sau mai puțin deformarea spectrului. Probele

tulburi, suspensiile, anele probe pastilate în KBr etc. pot difuza (mai ales în domeniul nulelor de undă mare) alți de puternici lamina, încât chiar în regiunile lipsite de absorbție înregistratorul arată numai câteva procente de transmisie. Situații similare se creează în cadrul substanțelor cu o absorbție de fond accentuată sau în cazul probelor de dimensiuni reduse care fac necesară ecranarea fasciculului respectiv.

Deplasarea spectrului în regiunea inferioară a ordinilor micșorează precizia citirii numerelor de undă și face să crească erorile relative în determinarea transmisiei procentuale. Într-un aparat cu două fascicule, pierderile de intensitate în fasciculul probei pot fi compensate prin atenuarea fasciculului de referință. Prin aceasta se aduce spectrul în totalitate în zona hârtiei înregistratoare. Pentru atenuarea fasciculului de referință se pot folosi sisteme metalice cu ochiuri de diferite mărimi, mici plăcuțe speciale coarsante sau diafragme de diferite tipuri. Este de la sine înțeles că factorii de atenuare al dispozitivului folosit trebuie să fie independent de numărul de undă, iar transmisia trebuie să fie în reglabilă într-un domeniu cât mai larg. În fig. 11.56 este redat dispozitivul de atenuare folosit la spectrofotometrul UV 10. Piesa principală a acestui dispozitiv este diafragma 1, identică cu diafragma de măsură folosită în unitatea fotometrică a aparatului (v. fig. 11.4). Această diafragmă este fixată pe un ax

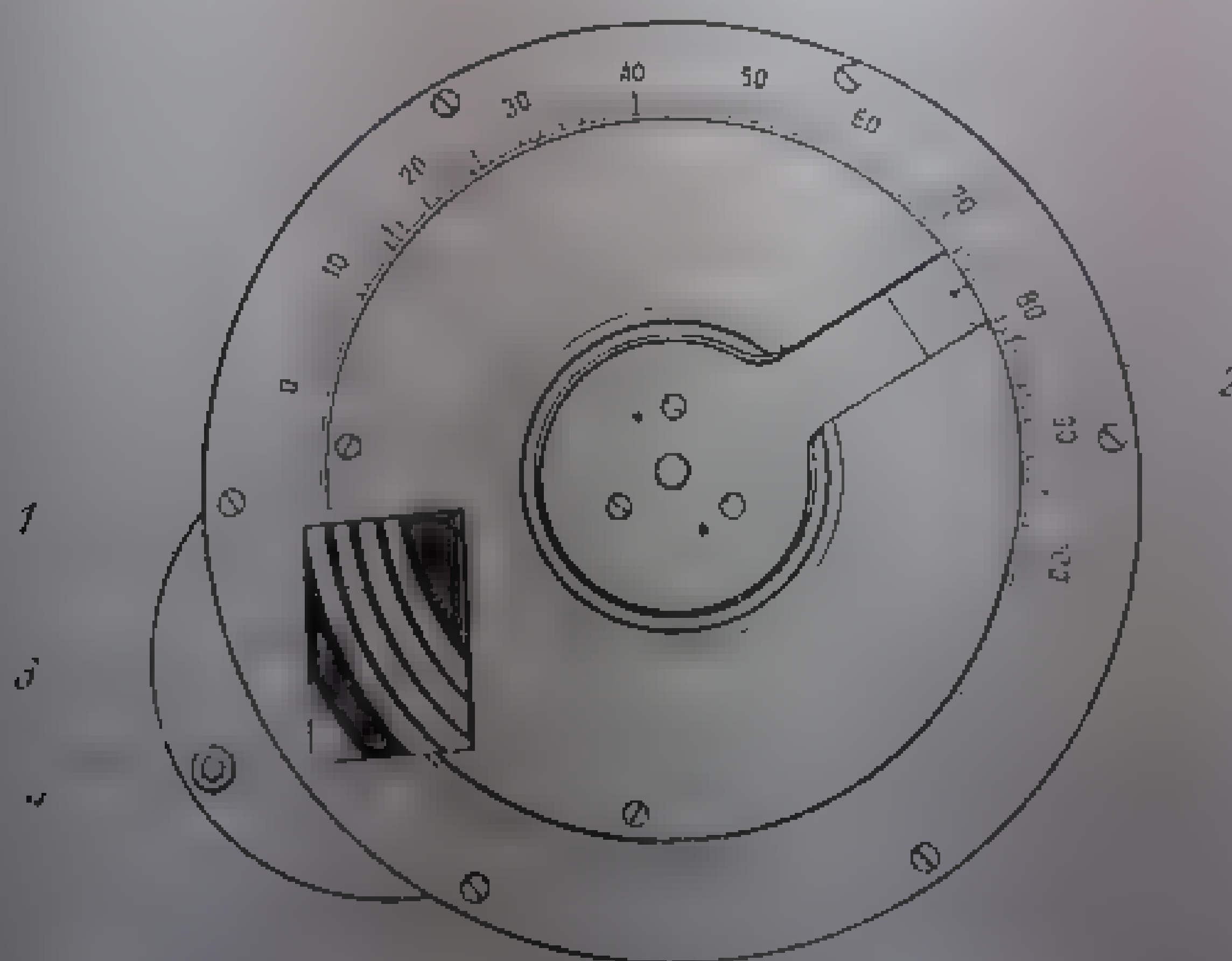


Fig. 11.56. Dispozitiv de atenuare (Carl Zeiss-Jena).

situat în centrul său și poate fi rotită cu ajutorul pîrghiei 2 între două plăci metalice 3 și 4. Transmisia procentuală a diafragmei în funcție de poziția sa poate fi citită pe scara aplicată pe placa 3. Întregul dispozitiv este fixat pe perețele dinspre monocromator al compartimentului cuvelor ocupînd astfel un spațiu foarte mic. Transmisia diafragmei poate varia între 85 și 0%. Oricare dintre valorile cuprinse între aceste limite poate fi reprodusă cu o precizie

satisfăcătoare. Când nu este necesară atenuarea fasciculului se aduce în dreptul ferestrei deschiderea dreptunghiulară din diafragmă (v. fig. II.4).

Micșorarea prin atenuare a energiei implică mărirea amplificării, reducerea vitezei de înregistrare și a vitezei penșet. Alegându-se judicios parametrii de înregistrare se pot obține spectre satisfăcătoare chiar dacă intensitatea fasciculului incident scade pînă la 2%. Se pot compensa deci, cu ajutorul acestui dispozitiv, pierderi de energie în fasciculul probei, cuprinse între 15 și circa 98%; aceasta corespunde unei extinderi a ordonatei 1,2 pînă la 50 ori. Precizia fotometrie a aparatului se menține și în aceste condiții, deoarece pentru înregistrarea spectrului se utilizează întreaga diafragmă de măsură.

## 1. Radiații polarizate. Dicroism

Așa cum s-a arătat, fenomenul esențial în interacțiunea radiațiilor electromagnetice cu substanța îl constituie interacțiunea dintre vectorul electric  $\vec{E}$  al radiației și momentul electric de dipol  $\vec{M}$  al sistemului considerat. Energia de interacțiune este egală cu produsul  $\vec{M} \cdot \vec{E}$ . În infraroșu are loc absorbția prin rezonanță numai atunci cînd modul de vibrație al moleculei conduce la o variație a momentului electric. Absorbția este maximă atunci cînd planul de vibrație al vectorului electric  $\vec{E}$  este paralel cu direcția momentului de tranziție determinat de vibrația moleculară; ea este nulă atunci cînd planul vectorului  $\vec{E}$  este perpendicular pe direcția momentului de tranziție al moleculei. Rezultă că prin folosirea unui fascicul de radiații avînd vectorul  $\vec{E}$  într-un singur plan care poate fi rotit de la 0 la 90°, se poate urmări direcția momentelor de tranziție în timpul diferitelor moduri de vibrație ale unei molecule cu orientare fixă. Poziția planului de vibrație al radiației este raportată la o direcție de referință care coincide de obicei cu una din axele moleculei.

Momentele de tranziție fiind în majoritatea cazurilor determinate practic de așa-numitele *vibrații localizate* în diferite legături sau grupe de atomi, astfel de măsurări permit cunoașterea mai mult sau mai puțin exactă a orientării acestor legături sau grupe de atomi și cu acestea, obținerea unei imagini tridimensionale a moleculei.

a. **Polarizarea radiațiilor infraroșii.** Radiațiile care au vectorul electric dispus într-un singur plan se numesc *radiații plan-polarizate*. Este bine cunoscută metoda pentru producerea luminii polarizate în vizibil, ultraviolet și în infraroșu apropiat, bazată pe fenomenul de dublă refracție în medii anizotrope (calci și cuarț). Această metodă nu poate fi folosită în infraroșu, deoarece nu există substanțe cristaline care să prezinte o birefringență suficient de pronunțată și să fie în același timp transparente în acest domeniu spectral<sup>1</sup>.

Metoda uzuală pentru obținerea radiațiilor infraroșii polarizate o constituie *reflexia și refracția*. Se știe că la incidența luminii albe pe suprafața

<sup>1</sup> Calciul și cuarțul se reflectează în moduri diferite, ca și cuarțul, absorb puternic radiațiile infraroșii.



matrice de studiu, fasciculul reflectat este pur total polarizat. Unghiul de incidență în componentă vectorială paralelă cu suprafața de incidență, Brewster este, și cea pur total polarizată, este dreptunghiulară, bogată în componentă vectorială cuprinsă într-un plan perpendicular pe suprafața de incidență (fig. II.56).

La un anumit unghi de incidență, denumit *unghi de polarizare*, raza reflectată este în întregime pur polarizată,  $i = i_p$  și  $r = 90^\circ$ .



Fig. II.56 Polarizarea luminii prin reflexie  
a — polarizare parțială, b — polarizare totală.

componentă vectorială perpendiculară împreună cu fracțiunea paralelă refractată. Brewster a stabilit că, în acest caz, raza reflectată și cea refractată formează între ele un unghi de  $90^\circ$  (fig. II.57, b). Așadar, la unghiul de polarizare:

$$i + r = 90^\circ \quad (\text{II.44})$$

$$\sin r = \cos i, \quad (\text{II.45})$$

Deoarece indicele de refracție este egal cu raportul sinusurilor unghiurilor de incidență și refracție:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin i}{\cos i} = \operatorname{tg} i, \quad (\text{II.16})$$

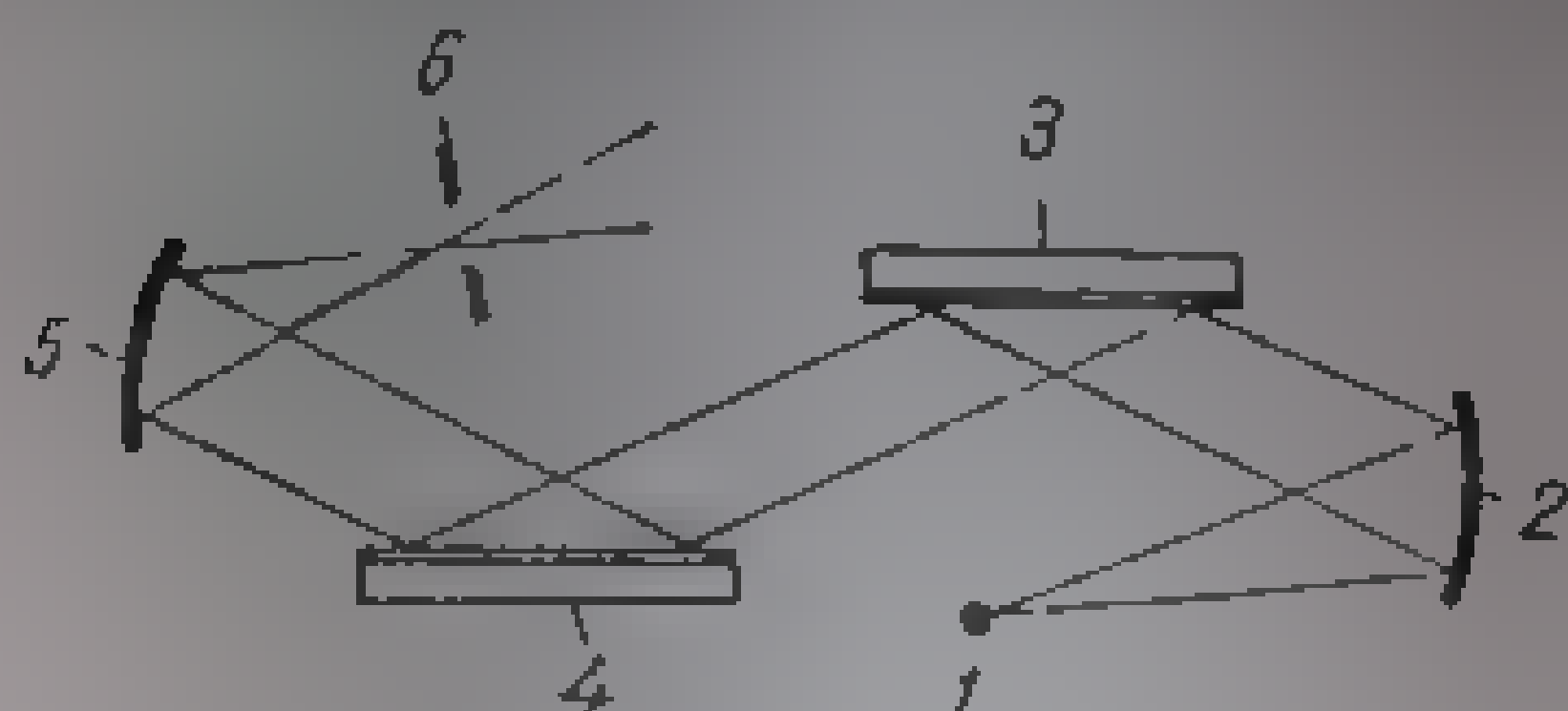
unghiul de polarizare este dependent de indicele de refracție al materialului.

b. **Dispozitive de polarizare.** Determinările cu radiații polarizate au dat rezultate bune în cercetarea structurii unor compuși macromoleculari sintetici și naturali (polietilenă de vinil, polietilenă, proteine, hidrați de carbon etc.) și a unor substanțe în stare cristalină.

În practică se folosesc dispozitive de polarizare prin reflexie pe oglinzi confecționate din materiale dielectrice (AgCl, Se, KRS-5 etc.). În fig. II.58 este redată schema unui polarizor cu oglinzi de seleniu construit de Pfund.

*Polarizoarele prin reflexie* transmit numai 27% din radiațiile incidente nepolarizate. Acest fapt, alături de dificultatea amplasării și manipulării dispozitivelor, a făcut să se întrebuiască mai mult polarizoare prin transmisie în care se folosește raza refractată în locul celei reflectate. *Polarizoarele prin transmisie* sunt construite din plăci paralele de clorură de argint sau filme extrem de fine de seleniu. Deoarece efectul de polarizare al unei treceri este

insuficient, se asociază șase pînă la zece elemente paralele. Procesul de polarizare poate fi urmărit în fig. 11.59. Pe măsură ce radiațiile străbat plăcile, fasciculul refractat pierde progresiv componenta vectorială paralelă cu planul de incidență, componenta perpendiculară devenind din ce în ce mai pură. Radiațiile reflectate pe ambele fețe ale plăcilor se refractă succesiv în plăcile pe care le reparaureg și în cele din urmă sînt absorbite în carcasa înnegrită a dispozitivului. Polarizarea fracțională a radiațiilor transmise printr-un set de  $m$  plăci avînd indicele de refracție  $n$  și fiind orientate la unghiul lui Brewster este:



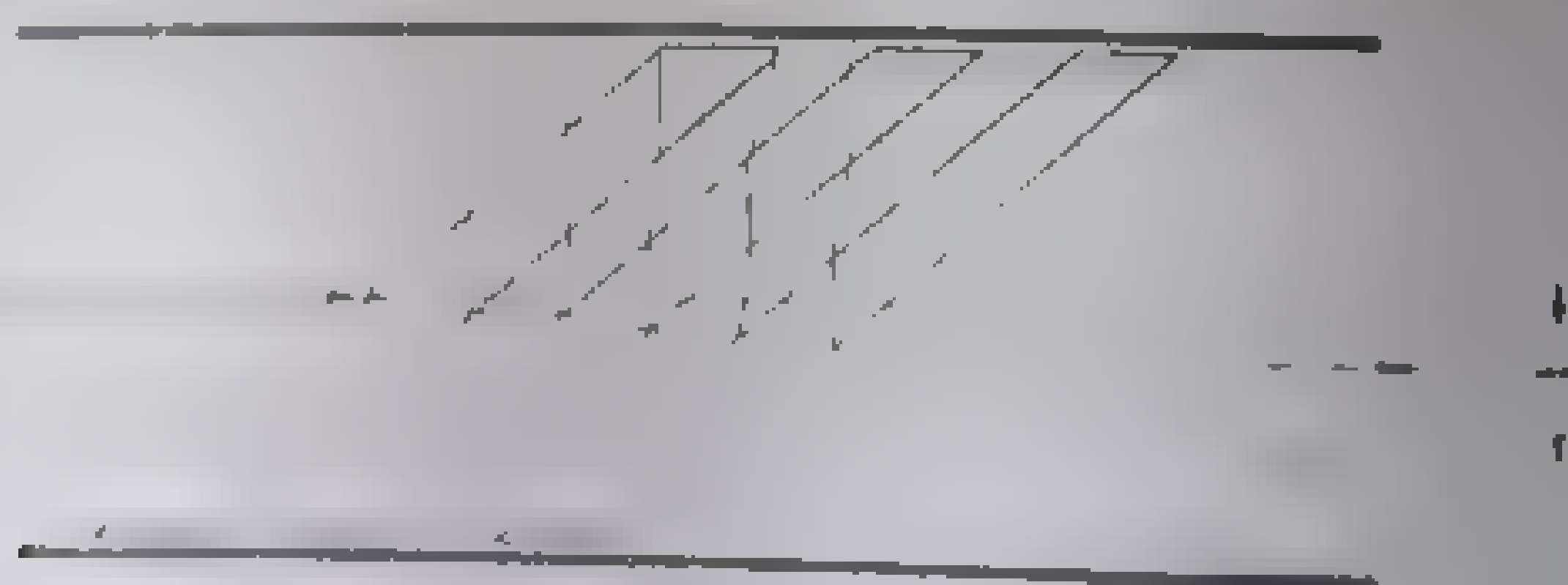
11. 58. Polarizor prin reflexie;

1 — sursa; 2,5 — oglinzi concave; 3,4 — oglinzi de seleniu; 6 — fantă.

$$P = \frac{m}{\left( \frac{2n}{1-n^2} \right)^2} \quad (11.47)$$

Rezultă că gradul de polarizare crește cu numărul de plăci folosite și cu creșterea indicelui de refracție. Numărul  $m$  este însă limitat datorită pierderilor de intensitate prin absorbție în plăci.

În practică se folosesc polarizoare cu cîte șase plăci de clorură de argint cu grosimea de 0,5 — 1 mm sau cu cîte șase filme de seleniu de 4—10  $\mu$ . Filmele extrem de subțiri de seleniu se obțin din soluții prin evaporare în vid pe diferite suporturi (nitrat de celuloză, rășini sintetice etc.), care apoi sînt îndepărtate cu ajutorul unui dizolvant adecvat. Aceste polarizoare transmit 35—50% din puterea radiantă a fasciculului nepolarizat incident. Radiațiile transmise au un grad de polarizare de peste 98%. Întregul sistem poate fi rotit, rotindu-se astfel planul de polarizare al fasciculului cu care se iradiază proba.



11. 59. Polarizor prin transmisie

1 — sursa; 2,5 — oglinzi concave; 3,4 — plăci de clorură de argint; 6 — fantă; 7 — carcasa polarizorului.

Înclinarea puternică a plăcilor pentru realizarea unghiului de polarizare (65—70° la seleniu și circa 63,5° la clorura de argint) face ca plăcile sau filmele respective să aibă dimensiuni mari. Aceasta mărește mult tendința de îndoire și înclinarea dispozitivului care este foarte sensibil la șocuri mecanice.

Deplasarea cristallului pe o direcție paralelă cu direcția  $\lambda$  prin dașul reflexurilor multiple este egală dină în cazul stratului de seleniu, care are o grosime de 0,1 mm și o densitate de 4,5 g/cm<sup>3</sup> (11-5). Aceasta deplasare constituie un dezavantaj, întrucât seleniul este perpendicular pe direcția  $\lambda$  și, în consecință, este în poziția de polarizare după seleniu rotată cu 90° față de direcția de polarizare a seleniului. Acest lucru înseamnă că deplasarea densității plăcii, în mod normal, este în poziția de polarizare.

Întregul polarizor ocupă un spațiu mai mic și poate fi așezat cu mai multă ușurință la probe și monocromator.



Fig. 11.60. Polarizor cu seleniu (după Zussman).

Polarizorul cu seleniu nu trebuie să fie expus la o aluzie prea puternică, deoarece la temperaturi de peste 50°C seleniul își trece

în seleniu cenușiu, cristalin, ceea ce face ca dispozitivul să se deterioreze. Pentru evitarea acestui fenomen, dispozitivul trebuie să fie expus la radiații luminoase în timpul scurt al expunerii și să fie păstrat într-un loc răcoros, ferit de orice sursă de căldură.

Polarizorul cu clorură de argint trebuie făcut de o calitate activă a luminii naturale. Față de acțiunea activă a radiațiilor cu lungimi de undă scurte emise

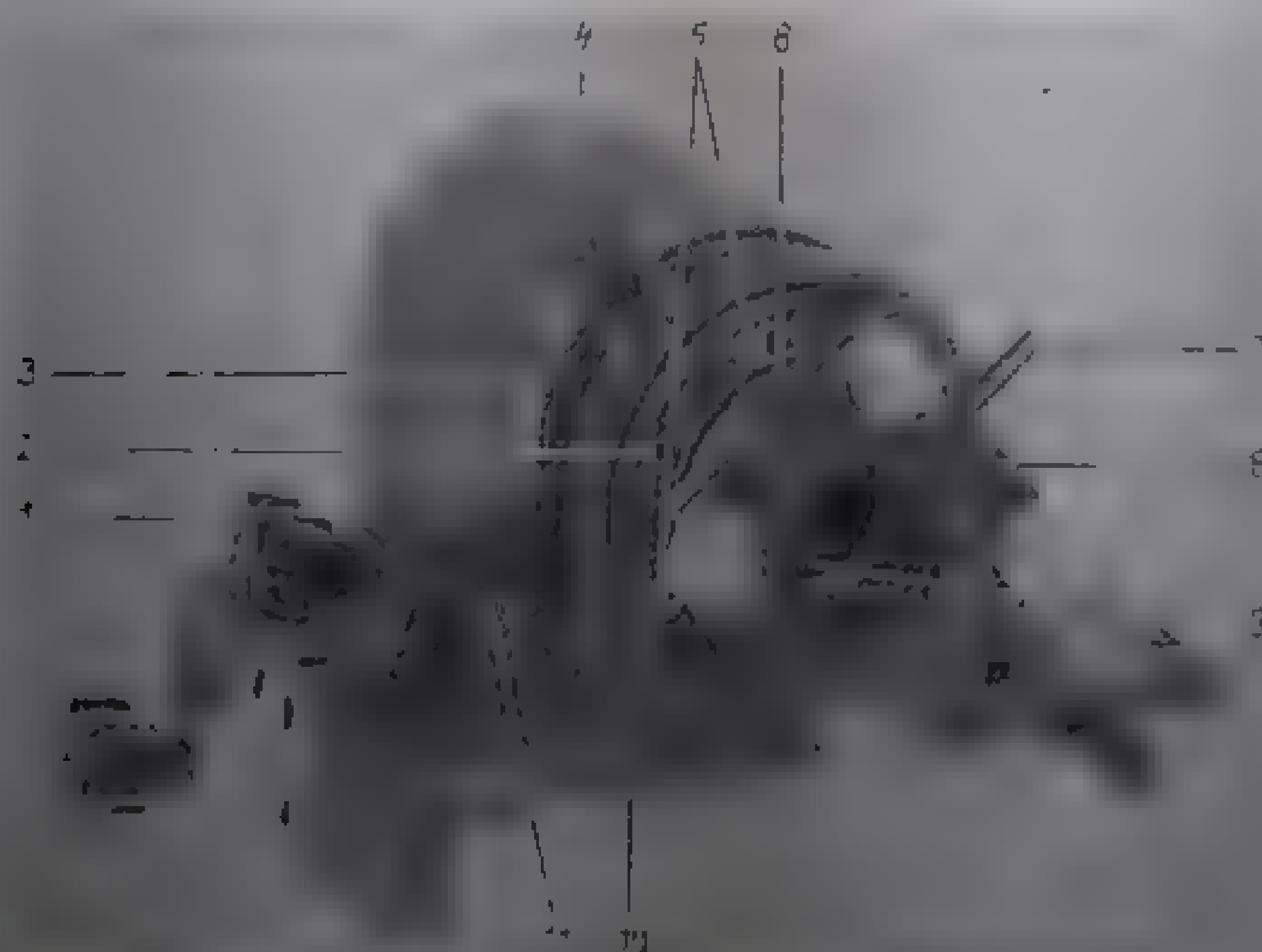


Fig. 11.61. Polarizor cu seleniu (după Zussman).

de sursă, polarizorul este protejat prin aplicarea unui strat de  $Ag_2S$  pe suprafața primei plăci. Acest procedeu reduce într-o măsură oarecare gradul de transmisie al dispozitivului. În fig. 11.61 se reprezintă polarizorul cu seleniu adaptat la spectrofotometrul UR 10.

Cele șase filme de seleniu avînd fiecare o grosime de circa  $10 \mu$  sînt întinse pe rame metalice care sînt dispuse într-un cadru comun; înclinarea acestora, față de axa optică este de  $25^\circ$ . Întregul set poate fi schimbat în cazul deteriorării. Dispozitivul se fixează în aparat prin placa 10 și șurubul 1 care presează placa 11. Rotirea polarizorului de la 0 la  $90^\circ$  se face prin intermediul tijei 4 prevăzută cu un șurub de fixare. Poziția planului de vibrație al radiației este indicată de scara unghiulară 3. Placa de acoperire 2 și fereastra 9 de KBr închid etanș cu ajutorul șuruburilor 5 spațiul filmelor de seleniu pentru a le feri de curenții de aer și de praf. Suportul probei 8 poate fi de asemenea rotit prin intermediul tijei 7. Poziția suportului respectiv a probei este indicată de scara unghiulară 6.

c. **Prepararea probelor.** Este evident că la substanțe în care moleculele ocupă poziții neordonate, orientate în toate direcțiile posibile (gaze, lichide, soluții, solide amorfe), momentul de tranziție al oricărei vibrații nu are o direcție fixă. Probabilitatea de excitație cu radiații plan-polarizate este aceeași pentru toate modurile de vibrație. În schimb, la substanțele în care moleculele sînt dispuse într-o ordine anumită, stabilă, momentele de tranziție au mereu aceeași direcție; vibrațiile respective sînt excitate la maximum în cazul folosirii unor radiații avînd planul de polarizare paralel cu direcția momentului de tranziție. Pentru definirea orientării momentului de tranziție este necesară o direcție de referință. Aceasta poate fi direcția unei axe principale în cristale, direcția de întindere a materialului, direcția de clivaj etc. Rezultă că prepararea probelor în scopul măsurărilor cu radiații polarizate trebuie să asigure ordonarea moleculelor substanței de cercetat cel puțin pe o direcție dată. În general, prelucrarea cristalelor suficient de mari nu presupune decît secționarea sau șlefuirea acestora de-a lungul uneia din axele principale sau într-o direcție determinată față de aceste axe. Ideal este să se efectueze măsurările pe mai multe secțiuni sau țiri care să cuprindă pe rînd diferitele perechi de axe ale cristalului. Diferite tehnici de cristalizare permit obținerea unor cristale de dimensiuni potrivite pentru măsurători. În ceea ce privește prepararea filmelor orientate de polimeri, cu suprafața suficient de mare și suficient de subțiri, metodele cele mai uzuale sînt întinderea sau rularea între valțuri sau plăci de AgCl la temperatura normală sau la cald. Gradul de întindere poate varia între 50 și peste 500%. Orientarea moleculelor se face în direcția de întindere sau de rulare care constituie astfel direcția de referință. Uneori se folosește forța centrifugă pentru obținerea probelor orientate atât în stare cristalină cît și în film.

1. **Efectuarea măsurărilor.** Măsurările cu radiații polarizate pot fi efectuate atât în aparatele cu un singur fascicul, cît și în cele cu două fascicule. În primul caz, curba de referință se obține cu radiații care au planul de polarizare orientat în direcția de referință prin suportul aparatului de probă pentru a fi identic ecranate cu ecranul de referință la măsurare.

În cazul aparatelor cu două fascicule se așază în fasciculul de referință un alt polarizor sau o diafragmă de compensație care atenuează transmisia pînă la egalizarea ambelor fascicule.

Poziția polarizorului trebuie astfel aleasă încît să se evite cît mai mult influențele aparatului cu care se lucrează (reflexiile multiple în oglinzi și pe suprafețele prismelor) provoacă polarizarea radiațiilor incidente într-o măsură

dependentă de construcția specifică a aparatului). În cazul polarizatorului 11.61 descris, poziția optimă corespunde unei înclinări de  $38^\circ$  a planului de polarizare. În alte poziții, marimea efectelor de polarizare ale aparatului sînt considerabile. Este deci preferabil să se lucreze în poziția fixă a polarizorului, rotindu-se numai proba.

Proba se așază în suportul său (v. fig. 11.62), astfel încît direcția de vibrație să fie, cu precizie maximă posibilă, paralelă cu direcția de referință a suportului. Orientarea corectă a direcției de referință poate fi controlată. Pentru aceasta, aparatul se fixează la numărul de undă la care urmează să se efectueze măsurările și se rotește încet proba pînă la atingerea unei valori maxime a transmisiei. În această poziție, una din muchiile suportului probei trebuie să fie paralelă cu planul de vibrație al luminii polarizate (să aibă o înclinare de  $38^\circ$  față de verticală). Dacă proba nu prezintă o direcție de referință ușor de recunoscut, este fixată la întîmplare în suport și se determină direcția de referință prin procedeul descris mai sus; apoi se rotește proba în suport pînă la obținerea poziției corecte.

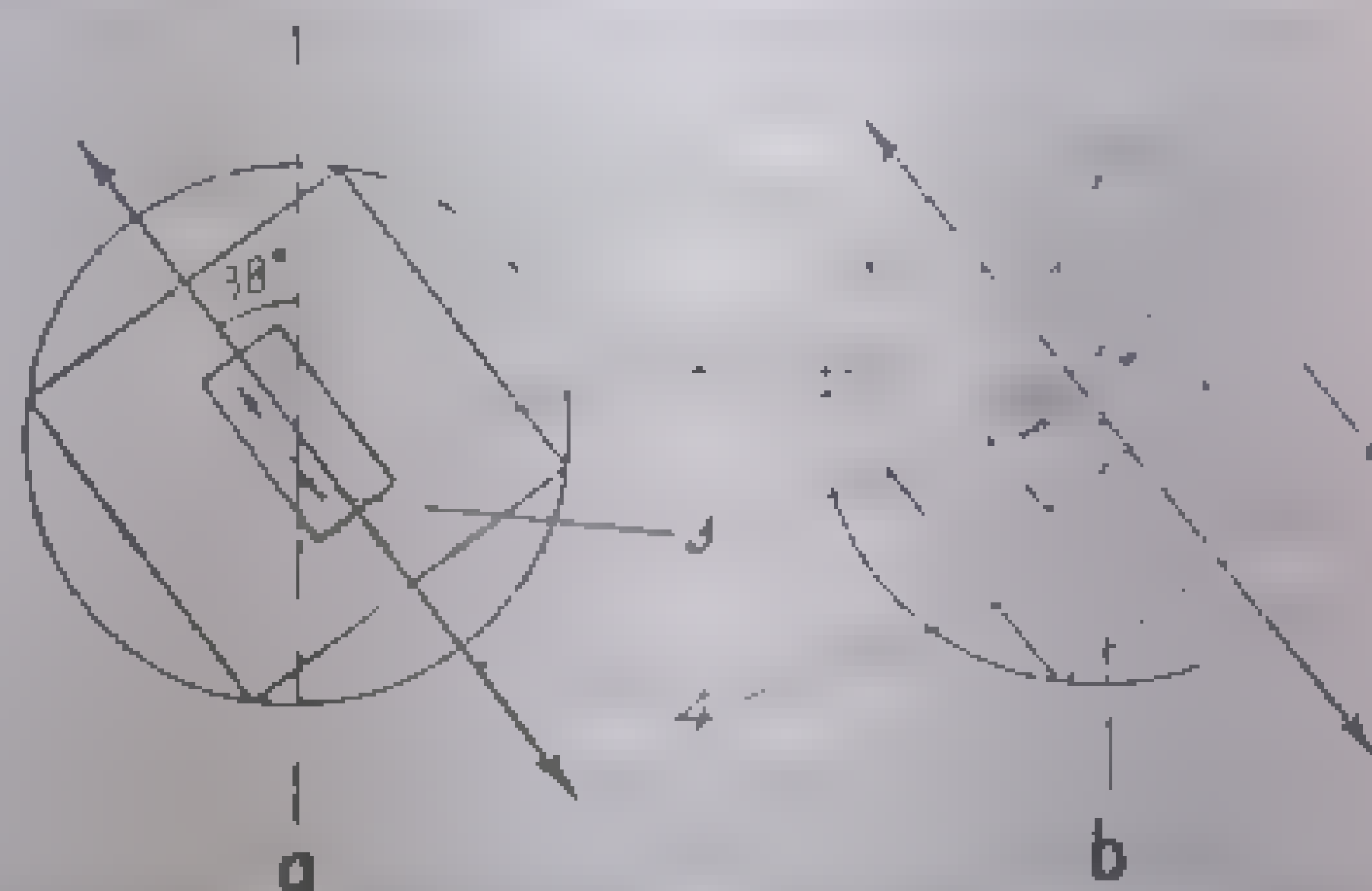


Fig. 11.62. Poziția probei la determinarea dicroismului

1 - suportul rotativ al probei; 2 - proba; 3 - direcția de referință; 4 - planul de polarizare al radiației

După aceste încercări preliminare se înregistrează spectrul substanței de două ori: prima oară cu orientarea paralelă (fig. 11.62.a) și a doua oară cu orientarea perpendiculară (fig. 11.62.b) a planului de vibrație al radiațiilor polarizate față de direcția de referință.

e. **Dicroism.** Cele două spectre obținute prin procedeul menționat se deosebesc între ele prin diferențe mai mult sau mai puțin accentuate de intensitate la nivelul aceluiași benzi. Această comportare a substanței în lumină polarizată poartă denumirea de *dicroism*. Dicroismul este *paralel* (*dicroism*  $\pi$ ) dacă absorbția benzii considerate este mai mare în cazul măsurărilor cu radiații al căror plan de vibrații este paralel cu direcția de referință; el este *perpendicular* (*dicroism*  $\sigma$ ) dacă absorbția benzii este mai mare în cazul măsurării cu radiații avînd planul de vibrație perpendicular pe direcția de referință. Raportul absorbanțelor obținute în cele două măsurări poartă denumirea de *raport dicroic* (3):

$$\rho = \frac{A_{\pi}}{A_{\sigma}} = \ln \frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} \quad (11.18)$$

el constituie expresia cantitativă a dicroismului. Cînd  $\rho = 1$ , dicroismul este *paralel*; cînd  $\rho > 1$  dicroismul este *perpendicular*.

Așa cum s-a arătat, relația strînsă între orientarea moleculelor și comportarea vibrațiilor moleculare față de radiațiile polarizate permite să se obțină o imagine tridimensională a moleculei. În cazul cristalelor, această relație poate fi tratată matematic ținîndu-se seamă de poziția axelor cristalografice, de raporturile geometrice în momentul radierii și de caracterul vibrației moleculare considerate.

Substanțele a căror organizare internă nu atinge gradul ideal de ordine din cristale, de exemplu filme orientate de polimeri naturali, pot fi de asemenea cercetate cu rezultate bune în radiații polarizate.

În aceste cazuri, în care moleculele își orientează de obicei axa principală paralel cu direcția de întindere, rulare sau curgere, gradul de orientare este caracterizat de unghiul pe care îl fac moleculele cu direcția de referință. Ordinea impusă prin procedeele de mai sus este cu atît mai completă cu cît media  $\theta$  a unghiurilor formate cu direcția de referință este mai mică. În cazul orientării paralele a momentului de tranziție față de direcția de referință (axa moleculei) relația:

$$\vartheta = 2 \operatorname{ctg}^2 \theta, \quad (11.49)$$

arată dependența raportului dieric de valoarea unghiului  $\theta$ . În cazul orientării perpendiculare a momentului de tranziție față de axa moleculei, această dependență este dată de relația:

$$\vartheta = \frac{2 \sin^2 \theta}{2 - \sin^2 \theta}. \quad (11.50)$$

În felul acesta, prin determinarea raportului dieric al vibrațiilor a căror simetrie este cunoscută, se poate stabili orientarea medie a moleculelor față de direcția de referință urmărită.

#### BIBLIOGRAFIE

1. Brögel, W., Einführung in die Ultrarotspektroskopie, ed. 2, Darmstadt, Verlag von Deutscher Fachschriften-Verlag, 1967, p. 98, 251, 270-71.
2. Harrison, G. R., Lord, R. C. și Loofbourn, J. R., Practical spectroscopy, 1961, New Jersey, 1-18.
3. Clark, G. L., editor, The Encyclopedia of spectroscopy, New York, Reinhold, 1960. Deutscher Fachschriften-Verlag, W., Modern instruments in chemical analysis, New York, McGraw-Hill, 1960, 1-10.
4. Landsberg, G. S., Optika, (trad. din r. rusă) ed. 2 București, Editura tehnică, 1958.
5. Brögel, W., Physik und Technik der Ultrarotstrahlung, Darmstadt, Verlag VCH, 1967.
6. Kossler, L., Methoden der Infrarot-Spektroskopie in der chemischen Analyse, Leipzig, Akademie-Verlagsgesellschaft Gess. & Verlag, K. G., 1961.
7. Schwotka, K. H. și Krieglsmann, H., Über die Methodik und die Messungen absoluter Intensitäten von Absorptionsbanden, insbesondere mit dem UR 10, VEB Carl Zeiss Jena Nachrichten, 9, Folge-Heft 2, 1961, 1-3.
8. Kramer, L., Zur Berechnung der spektralen Spaltbreiten des UR 10, VEB Carl Zeiss Jena Nachrichten, 9, Folge-Heft 1/2, 1961, 1-3.



10. Jones, R. N., Jonathan, N. B. W., Marjory A. MacKenzie, Nadeau, A., The use of indene for the calibration of small infrared spectrometers, *Spectrochim. Acta*, **17**, 1961, p. 77.
11. Jones, R. N., Nadeau, A., Further observations on the use of indene for the wavenumber calibration of infrared spectrometers, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1964, p. 103.
12. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), *Tables of Wavenumbers for the calibration of infrared spectrometers*, *Pure Appl. Chem.*, **1**, 1961, p. 103.
13. Bauman, R. P., *Absorption Spectroscopy*, New York, Wiley, 1962, p. 121-128.
14. Mansel Davies, editor, *Infrared spectroscopy and molecular structure*, Amsterdam, Elsevier, 1963.
15. Martin, A. E., Instrumentation and general experimental method citat [11].
16. Szymanski, H. A., *Theory and practice of infrared spectroscopy*, New York, Interscience Press, 1961.
17. Thompson, H. W., Some factors affecting the position and intensity of characteristic vibration bands, Roma, Sanita vol. II parta III, 1959, p. 171-181.
18. Thompson H. W., Molecular vibrations and physico-chemical problems, *Pure Appl. Chem.*, **7**, 1963, p. 13-21.
19. Hallam, H. E., Hydrogen bonding and solvent effects, citat [11], p. 405-440.
20. Kirkwood, J. G., West, W. and Edwards, R. I., *J. Chem. Phys.*, **5**, 1937, p. 14, după citat [19], p. 421.
21. Bauer, E., Magat M., *J. Phys. Radium*, **9**, 1938, p. 319 după citat [19] p. 421.
22. Josien, M. L., *Molecular spectroscopy*, Proceedings of the fifth European Congress, Amsterdam 1961, Londra, Butterworth, 1962, după citat [19], p. 421.
23. Buckingham, A. D., *Proc. Roy. Soc. (Londra)*, Ser. A **248**, 1958, p. 100; *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1960, p. 753, după citat [19] p. 422.
24. Bellamy, L. J., Hallam, H. E., Williams, R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1958, p. 1120, după citat [19], p. 427.
25. Krimm, S., *Infrared spectra of solids - dichroism and polymers*, citat [11], p. 270-310.
26. Miller, R. G. J., editor, *Laboratory methods in infrared spectroscopy*, Londra Heyden & Sons, 1965.

## SPECTRELE INFRAROȘII ALE PRINCIPALELOR CLASE DE COMPUȘI ORGANICI

Din cele arătate în partea anterioară rezultă că spectrul infraroșu al unei substanțe este determinat de natura, numărul și poziția grupelor funcționale din componenți, cu alte cuvinte de structura moleculară. Modificarea oricărui element structural implică modificarea corespunzătoare a spectrului. Spectrul infraroșu constituie, așadar, una dintre caracteristicile fizice cele mai importante ale unei substanțe. Deoarece specificitatea lor deosebită, spectrele infraroșii au fost comparate cu amprente digitale.

Prima consecință practică a acestei proprietăți este utilizarea spectrelor infraroșii la identificarea substanțelor prin compararea spectralui obținut cu o serie de spectre etalon. Pentru aceasta trebuie să se consulte o colecție bogată de spectre care să poată fi sortate rapid. În anexa a doua (p. 564) sînt citate cele mai importante colecții și cataloage de spectre publicate în ultimii ani. Spectrele sînt înregistrate pe cartele perforate care pot fi selecționate în cîteva minute sau chiar secunde cu ajutorul unor dispozitive mecanice sau electrice. Programul de sortare se fixează pe baza unor date cheie, ca funcțiunea chimică, poziția sau intensitatea unor benzi, mărimea ciclului, natura și poziția substituentului etc.

În numeroase cazuri, identificarea compuşilor intermediari și finali cu ajutorul spectrelor infraroșii poate constitui un auxiliar important în stabilirea mecanismelor de reacție.

Orice impuritate chimică<sup>1</sup>, introdusă într-o substanță, duce la apariția unor benzi suplimentare în spectrul respectiv; de aici, a doua aplicație analitică a spectrofotometriei în infraroșu: controlul purității substanțelor. Sensibilitatea metodei poate fi considerabil mărită utilizînd procedeul compensării în aparatele cu două fascicule, înlocuind ca în cazul compensării dizolvantului (v. p. 111). În cava probei se introduce substanța impurificată, într-un dizolvant adecvat, iar în cava de referință se introduce cantitatea echivalentă de dizolvant și substanță pură. Se obține în acest fel spectrul impurității. Procedeul constituie așa-numita *spectroscopie diferențială*. Prin alegerea parametrilor optimi de înregistrare (emisia maximă a sursei, deschiderea mai mare a fantelor, amplificarea electronică necesară, extinderea ordonatei), prin prelucrarea îngrijită a probelor și prin utilizarea unei benzi analitice izolate și intense, determinarea impurităților în amine (0,1—1%) se poate efectua cu o precizie de circa  $\pm 0,01\%$ .

<sup>1</sup> Cu excepția celorlor substanțe care nu absorb în infraroșu.

Bazată pe legea lui Beer și pe proprietatea de aditivitate a coeficientului molar de extincție, analiza cantitativă constituie o a treia aplicație, deosebit de importantă, a spectrofotometriei în infraroșu. În lucrările [1, 7, 8, 9, 13, 16,] citate la p. 182 sînt descrise pe larg procedeele de analiză cantitativă în infraroșu.

Majoritatea aparatelor moderne sînt prevăzute cu un dispozitiv de înregistrare a variației în timp a transmisiei, absorbției sau extincției la o lungime de undă fixă. Astfel de înregistrări se utilizează la studierea cineticii unor reacții chimice.

Studiul spectrelor în infraroșu poate aduce contribuții importante în rezolvarea problemelor de structură moleculară. Marea majoritate a compușilor organici este constituită de molecule complexe la care nu se pot calcula frecvențele modurilor normale de vibrație și rotație. Din această cauză, corelațiile spectru structură sînt stabilite aproape exclusiv pe cale empirică, prin observarea existenței și comportării frecvențelor caracteristice de grup. Extrapolarea rezultatelor obținute prin calcul la molecule simple poate servi uneori la interpretarea semicantitativă a structurii moleculelor complexe. De o importanță deosebită este cunoașterea adîncită a cauzelor care pot duce la deplasări de frecvență de la o moleculă la alta. Prin studiul spectrelor infraroșii ale unui număr mare de substanțe din serii omologe sau din clase diferite s-au putut pune în evidență factorii care contribuie la deplasarea benzilor caracteristice. S-a putut stabili în multe cazuri în ce măsură se manifestă în spectrul unei substanțe, efectele electronice, efectele de masă sau influențele sterice în funcție de simetria moleculară. În felul acesta unele modele moleculare ipotetice pot fi excluse, în timp ce altele pot fi considerate mai mult sau mai puțin probabile.

Datorită progreselor tehnice în determinarea exactă a extincției cu aparatele moderne, a devenit posibilă corelarea intensității benzilor caracteristice cu structura moleculară. S-a stabilit că în structuri diferite, funcțiuni sau legături chimice care au arătat diferențe evidente de frecvență pot provoca apariția unor benzi cu intensități caracteristice.

Trebuie să se rețină faptul că aproape niciodată o structură moleculară nu poate fi stabilită exclusiv pe baza datelor spectrale din infraroșu. Pentru aceasta trebuie să se coreleze cu atît mai multe date cu cît molecula este mai complexă. În analiza de rutină, punctul de topire sau de fierbere, reacțiile chimice și studiul spectrului de rezonanță magnetică nucleară, spectrul de masă și altele sînt, toate, necesare pentru stabilirea unei structuri.

Pe baza celor cinci aplicații menționate, cunoașterea temeinică a spectrelor infraroșii ale diferitelor clase de compuși organici constituie o condiție de bază în cazul în care aruncă se face descrierea spectrelor infraroșu ale unei clase de compuși organici în strînsă legătură cu structura electronică și configurația sterică a moleculelor respective.

## CAPITOLUL 1

## HIDROCARBURI

Benzile de absorpție din spectrele infraroșu ale hidrocarburilor sunt cauzate de vibrațiile de valență și de deformare ale atomilor de carbon și de hidrogen implicați în cele două tipuri de legături  $\text{C}-\text{H}$  și  $\text{C}=\text{C}$ .

Poziția relativă constantă și intensitatea benzilor  $\text{C}-\text{H}$  permit de aceea să se facă și caracterizarea diferitelor tipuri de legături  $\text{C}-\text{H}$  din catene și de aceea aceste absorbții au, în multe cazuri, o valoare analitică deosebită.

Vibrațiile legăturilor  $\text{C}=\text{C}$  prezintă un număr redus de benzi, de aceea intensitatea în general redusă a benzilor, cu alți vibraționali semnificativi și absorbțiilor din regiunea respectivă limitează valoarea lor în caracterizarea acestor legături.

Valoarea aproximativ dublă, respectiv triplă a constantelor de forță ale legăturilor  $\text{C}=\text{C}$  și  $\text{C}\equiv\text{C}$  față de  $\text{C}-\text{C}$ , ne dă drept consimțământ apariția benzilor corespunzătoare la frecvențe mai mari, în regiuni nu puțin aglomerate, asigurând astfel identificarea acestor legături.

Regiunile spectrale în care apar benzi corespunzătoare vibrațiilor  $\text{C}-\text{H}$  și  $\text{C}=\text{C}$  din hidrocarburi sînt redată în fig. III. 1.

Masa redusă, mult mai mică la grupele  $\text{C}-\text{H}$  decât la grupele  $\text{C}=\text{C}$ , face ca benzi corespunzătoare vibrațiilor de valență să apară la frecvențe mult mai mari (v. legea lui Hooke, p. 96).

Constanta de forță, a cărei valoare este condiționată în mare măsură de modul de hibridizare a atomului de carbon respectiv, determină, în regiunea

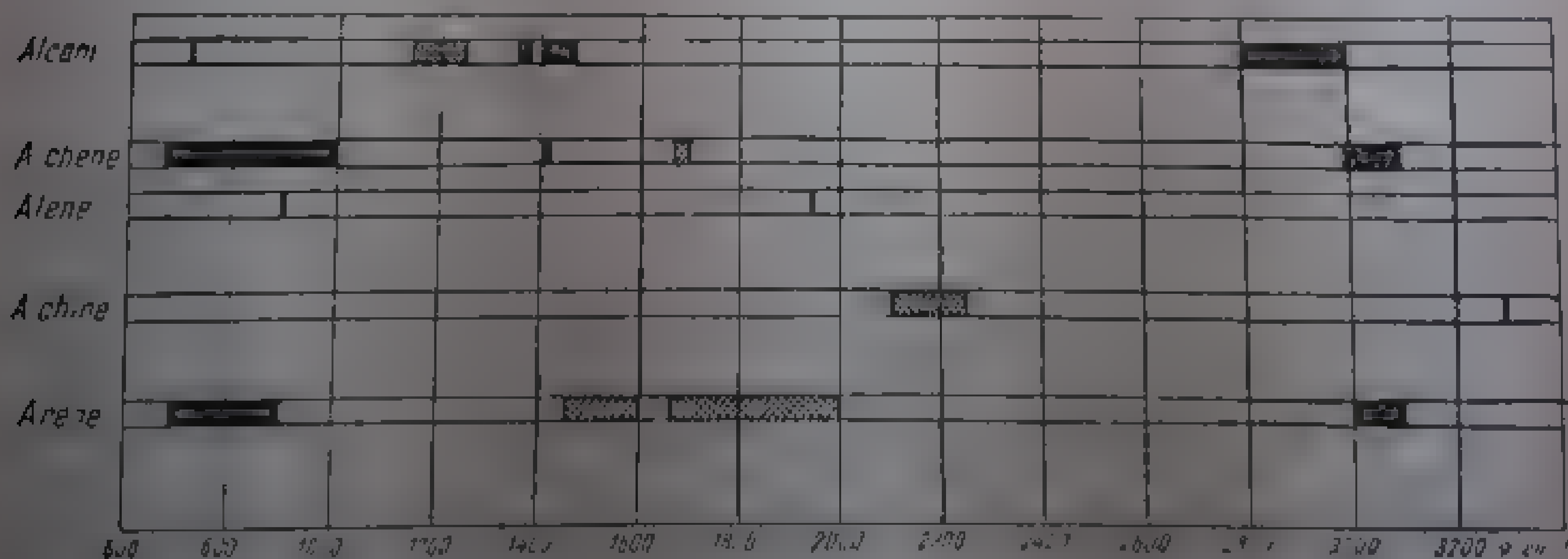


Fig. III. 1. Limitile frecvențelor carbon-carbon și carbon-hidrogen în hidrocarburi.

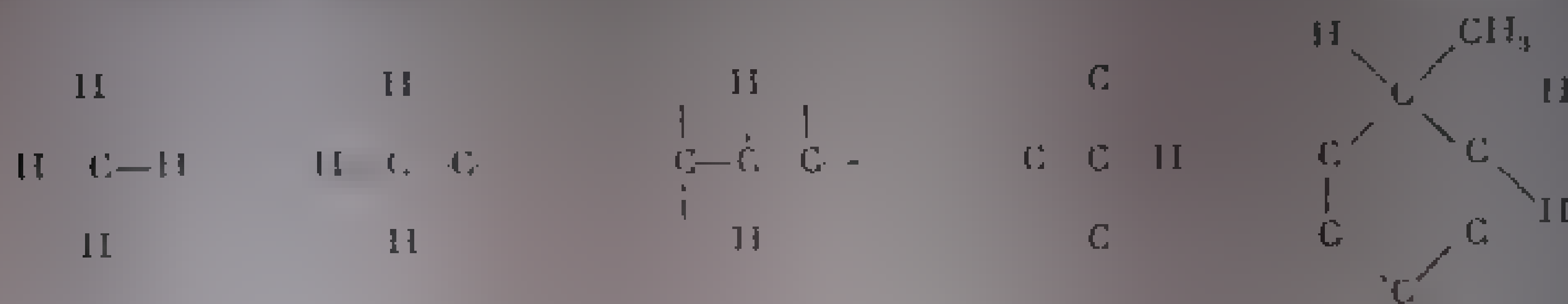
vibrațiilor de valență  $\text{CH}$ , o netă diferențiere pozițională a benzilor. Unărit cu frecvențele  $\nu\text{CH}$  în fig. III.1 se constată că îmbogățirea în componentă s de la  $1/4$  la  $1/3$ , respectiv  $1/2$ , în seria legăturilor  $\text{C}-\text{H}$ ,  $\text{C}=\text{H}$  și  $\text{C}\equiv\text{H}$ , prin trecerea de la hibridizarea  $sp^3$  la  $sp^2$ , respectiv  $sp$ , duce la o mărire a frecvenței datorită creșterii valorilor constantei de forță (masa redusă rămânând aceeași).

Benzile atribuite vibrațiilor de deformație apar în regiunea  $600 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ; se remarcă și aici posibilitatea unei diferențieri între zonele spectrale corespunzătoare legăturilor C—H saturat și C—H nesaturat.

## V. HIDROCARBURI SATURATE

### 1. Generalități

În hidrocarburile saturate, atomii de carbon, uniți între ei prin legături covalente simple, pot forma catene liniare, ramificate sau ciclice. Atomii de hidrogen participă la legături C—H în grupele metil, metilen sau metin, după cum sînt legați la un atom de carbon primar, secundar sau terțiar. Metanul are un caracter deosebit, fiind format dintr-un singur atom de carbon cu cele patru valențe orientate tetraedric și saturate cu patru atomi de hidrogen.



Frecvențele de vibrație ale legăturilor C—H diferă mult de ale legăturilor C—C, în primul rînd din cauza diferenței mari de masă a atomilor care iau parte la legăturile respective (v. p. 99).

În spectrul infraroșu, legăturile C—H din grupele metil și metilen nu se manifestă individual; atomii acestor grupe oscilează concomitent, formînd o grupă vibrațională compactă care dă loc la absorbții unice pentru fiecare tip de vibrație. Frecvențele și intensitățile acestor vibrații au fost deosebit de bine studiate și servesc atât la identificarea grupelor respective cît și la determinări cantitative.

Legăturile C—C de schelet sînt mai puțin caracterizate în infraroșu. Vibrațiile acestor legături dau loc la absorbții slabe în regiunea de frecvență mai joasă. Atribuirea exactă a benzilor prezintă dificultăți chiar la termenii cei mai simpli. La termenii superiori, identificarea vibrațiilor de schelet este practic imposibilă din cauza adiacenței lor. Problema este complicată, în primul rînd, din cauza cuplajului dintre vibrațiile de cuplaj între vibrațiile, practic deosebite, ale legăturilor C—C din diferitele părți ale moleculei, cum și prin cuplajul dintre vibrațiile legăturilor C—C cu ale unor legături C—H. Izomeria de conformație constituie un alt factor care împiedică interpretarea teoretică completă a spectrelor de hidrocarburi saturate aciclice sau cu cicluri mari.

Majoritatea hidrocarburilor normale și a izoalcenilor în soluție, în stare lichidă sau în stare de vapori, nu reprezintă specii moleculare unice. Ei constituie un amestec de două sau mai mulți *izomeri de conformație* (*conformeri*, *izomeri de rotație*, *rotameri*) care nu naștește la urma rotației împiedicate în jurul legăturilor simple C—C. Posibilitățile de izomerie cresc cu lungimea catenelor. În unele zone de conformație avînd simetrie diferită, prezintă grupe de benz.





2. *Vibrațiile grupei  $\text{CH}_2$ .* În grupa metilen sînt posibile două vibrații de valență și patru vibrații de deformare (fig. III.3). Cele două vibrații de valență pot fi simetrice ( $\nu\text{CH}_2$  sim) sau asimetrice ( $\nu\text{CH}_2$  asim), după cum cei doi atomi de hidrogen oscilează în fază sau în contrafază de-a lungul liniilor de legătură dintre atomi (fig. III.3a,b).

Vibrațiile de deformare ale grupei  $\text{CH}_2$  pot avea loc în planul grupei sau în afara acestui plan!

Vibrațiile de deformare în planul grupei metilen, care duc la modificarea unghiului  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ , se numesc vibrații de forfecare ( $\delta\text{CH}_2$ ) (scissoring, Scherenschwingung) (fig. III.3,c); cele care au loc fără modificarea acestui unghi se numesc vibrații de legănare în plan ( $\gamma\text{CH}_2$ ) (rocking, Schaukelschwingung) (fig. III.3,d).

Vibrațiile de deformare în afara planului grupei  $\text{CH}_2$  pot să se desfășoare printr-o legănare în care ambii atomi se deplasează în fază deasupra sau dedesubtul planului grupei ( $\delta\text{CH}_2$  w) (wagging) (fig. III.3,e) sau printr-o miș-

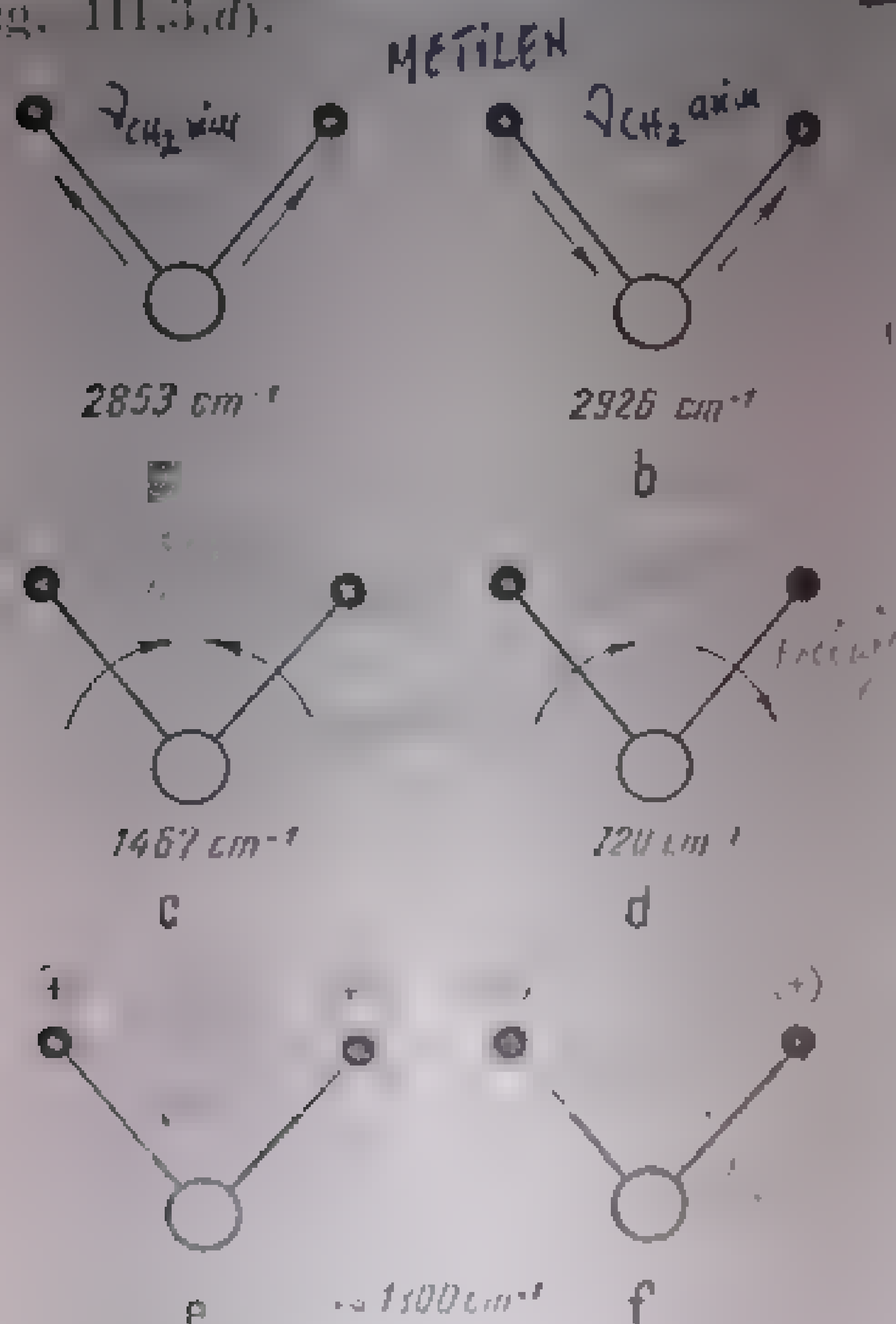


Fig. III.3. Modurile de vibrație ale grupei metilen

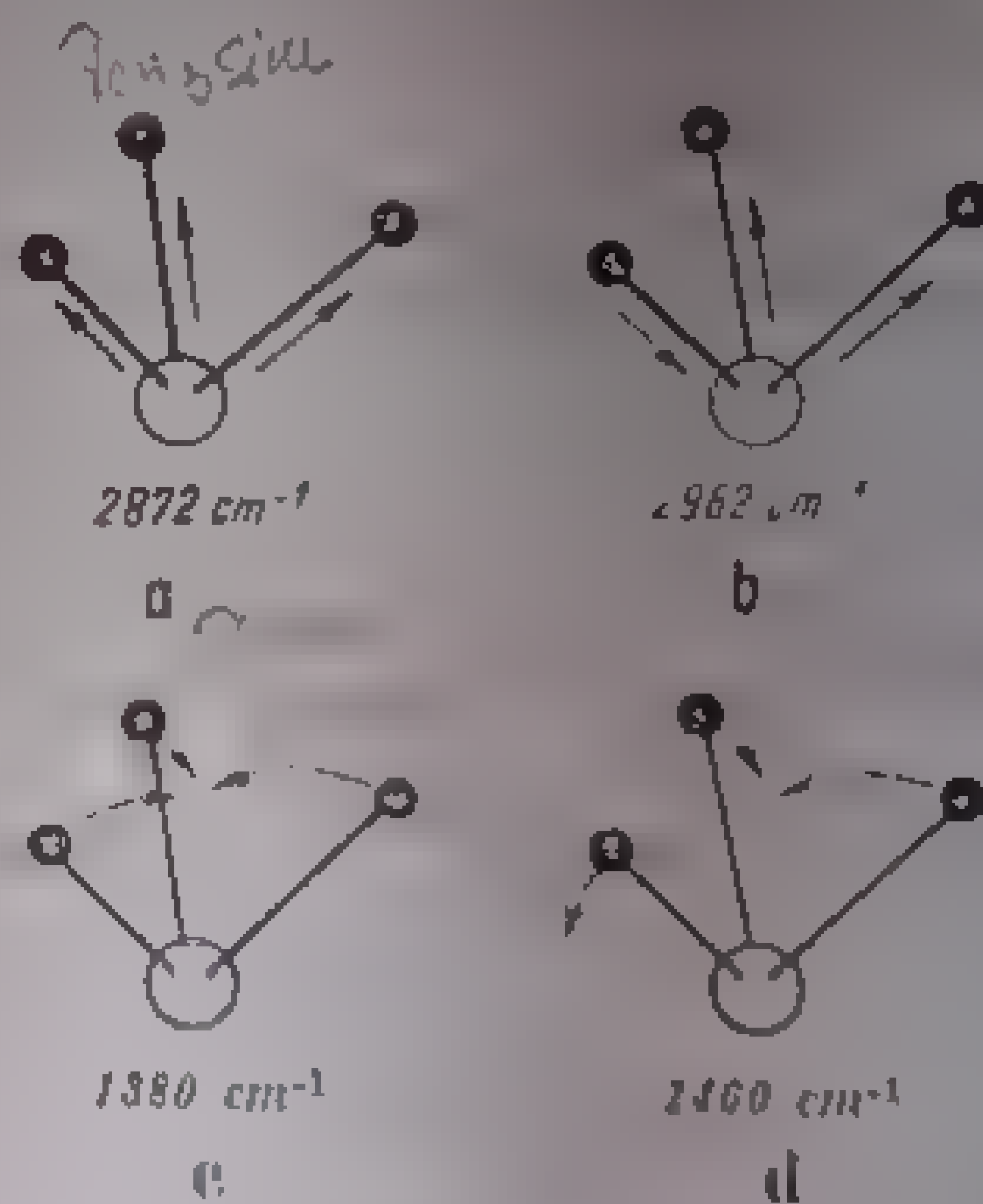


Fig. III.4. Modurile de vibrație ale grupei metilen

care de *twisting* ( $\tau\text{CH}_2$ ) (twisting) (fig. III.3,f) în care un atom se deplasează deasupra, iar celălalt, dedesubtul planului grupei.

3. *Vibrațiile grupei  $\text{CH}$ .* În vibrația de valență simetrică a grupei metil,  $\nu\text{CH}$ , cei doi atomi de legătură  $\text{C}-\text{H}$  se alungesc și se contractă în fază (fig. III.4,a). Vibrația de valență asimetrică,  $\nu\text{CH}$  asim, are loc cu alungirea a unui legătură  $\text{C}-\text{H}$  și contractia concomitentă a celei de-a treia (fig. III.4,b).

În grupa metil, neplanară, sînt posibile două vibrații de deformare ( $\delta\text{CH}_3$ ) o vibrație de deformare simetrică ( $\delta\text{CH}_3 \text{ sim}$ ) (squatrical bending) în care cei trei atomi de hidrogen se depărtează și se apropie în fază de axa C, perpendiculară pe planul și o vibrație de deformare asimetrică ( $\delta\text{CH}_3 \text{ asim}$ ) (fig. III 1.2b) în care doi atomi de hidrogen se depărtează spre interior, iar al treilea spre exterior și invers. Uneori este descrisă și alt mod de vibrație (tuggering, *dragging*), rezultat prin asocieria celor două moduri de deformare, și este o oscilație apropiată a legăturii C—CH<sub>3</sub>. Mai poate fi atribuită și o oscilație a întregii grupe CH<sub>3</sub> în jurul legăturii C—CH<sub>3</sub>.

b. **Vibrațiile legăturilor C—C.** Vibrațiile de valență și de deformare ale legăturilor C—C, care alcătuiesc scheletul hidrocarburilor, pot fi considerate liniare, și putea fi sugerate de mișcările lor ca fiind de valență. Aceste vibrații sînt puternic cuplate și dau loc la absorbții și de intensitate mare. Cu tot interesul pe care-l ar prezenta în studiul structurii aoleiilor, analiza vibrațională a legăturilor C—C este încă imposibilă. Unele încercări de atribuire s-au făcut la alcani și cicloalcani [1, 3]. Rezultate interesante au fost obținute în Raman.

## 2. Hidrocarburi saturate aciclice

### a. Alcani normali

Cunoașterea mai aprofundată a spectrelor alcanilor este deosebit de importantă pentru chimia organică, deoarece unitățile caracteristice ale acestor hidrocarburi constituie elemente componente ale majorității moleculelor organice.

Pentru primul termen al seriei omologe cu formula generală C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> s-au putut face atribuții exacte ale benzilor de absorbție pe baza analizei vibraționale complete [1].

a. **Metanul și etanul.** Metanul reprezintă unica hidrocarbură în care cele patru valențe ale atomului de carbon cu hibridizare ideală sp<sup>3</sup> sînt orientate conform modelului tetraedric al lui van't Hoff. Analiza vibrațională a moleculei de metan și metan deuterat, cum și studiul spectrelor infraroșu și Raman, confirmă acest model [4].

Tratat ca un sistem de cinci puncte orientate tetraedric, metanul se încadrează în grupa punctuală cubică T<sub>d</sub> (v. fig. 1.29). Din cele nouă moduri de vibrație posibile, două sînt dublu degenerate (E) și șase triplu degenerate (F<sub>2</sub>). Rezultă patru vibrații fundamentale redată în tabela III.1.

Tabela III.1

Vibrații fundamentale în CH<sub>4</sub> și CD<sub>4</sub> [2]

Atribuția și specia vibrației	Frecvența, cm <sup>-1</sup>		Activitatea	Pulul vibrației
	CD <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>		
$\nu_1 (A_1)$	2081,7	2914,2	R	$\nu$ CH sim
$\nu_2 (E)$	1051	1526	R	$\delta$ HCH asim
$\nu_3 (F_2)$	2258,2	3020,3	IR + R	$\nu$ CH asim
$\nu_4 (F_2)$	995,6	1306,2	IR	$\delta$ HCH asim

Dintre acestea sînt active numai în Raman modurile  $\nu_1$  și  $\nu_2$ ;  $\nu_3$  este activ atât în infraroșu cît și în Raman, iar  $\nu_4$  este activ numai în infraroșu (fig. III.5).

Activitatea vibrațiilor confirmă justa alegere a modelului tetraedric pentru molecula de metan. Orice altă configurație, de exemplu planară (cu simetrie  $D_{4h}$ ) sau piramidală ( $C_{4v}$ ), exclusă de altfel și pe baza lipsei de izo-

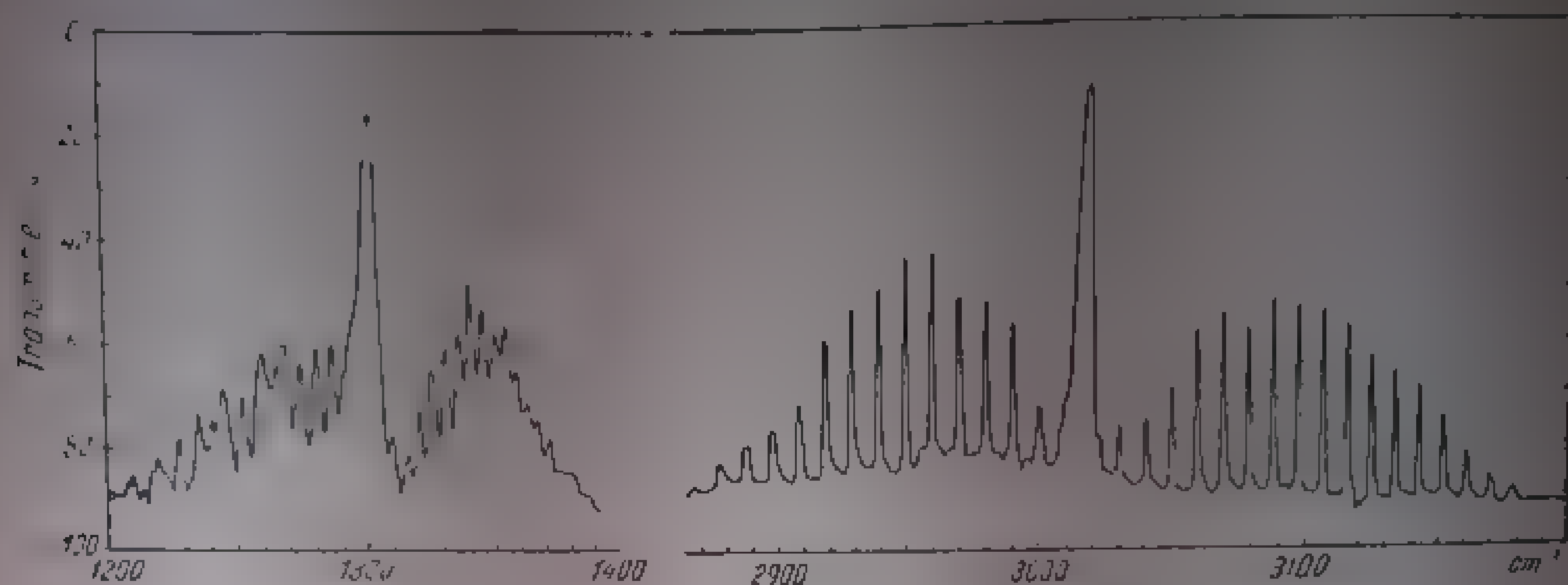


Fig. III.5. Spectrul infra-roșu al metanului (gaz).

merie a compuşilor disubstituiți [5], ar trebui să prezinte un număr mai mare de benzi active în infraroșu. Modelul tetraedric este confirmat și de structura rotatorie a benzilor [6].

La *etan* [7, 8] este posibilă și o vibrație de schelet  $C-C$  care, însă, din cauza simetriei moleculare, este activă numai în spectrul Raman (banda de la 993  $cm^{-1}$ ). Structura etanului a făcut obiectul multor discuții. Analiza spectrelor de vibrație ale etanului  $C_2H_6$  și etanului deuterat  $C_2D_6$  nu pune în evidență existența rotației libere în jurul legăturii  $C-C$ . Dintre cei doi izomeri de conformație posibili (v. mai departe), între conformația eclipsată cu simetrie  $D_{3h}$  (12 vibrații fundamentale, dintre care nouă active în Raman) și conformația rotacundă cu centru de simetrie  $D_{2d}$  (12 vibrații fundamentale, cinci active în Raman) molecula adoptă pe cea din urmă ca fiind preferată (caz în care  $\nu_4$  este activul singur din cei doi izomeri de conformație posibili). Izomerul eclipsat apare și o tornă de fierere în concentrații extrem de mici.

Vibrațiile de valență și vibrațiile de deformare ale legăturilor  $C-H$  din  $C_2H_6$  și  $C_2D_6$  apar în tabloul general al vibrațiilor  $C-H$  din alcani.

La *propan* și *butan*, problema rotacundă exactă se complică mult. Fiecare termen din seria omologă a hidrocarburilor saturate aciclice, cu formula generală  $C_nH_{2n+2}$ , prezintă 9n moduri normale de vibrație corespunzătoare vibrațiilor de valență ale legăturilor  $C-H$  și  $C-C$  și vibrațiilor de deformare  $H-C-H$ ,  $H-C-C$  și  $C-C-C$ . Modul de repartiție și regiunea spectrală în care apar benzile corespunzătoare acestor vibrații sînt redată în tabela III.2 [9].

Tabela III.2

 Numărul modurilor normale de vibrație în hidrocarburi cu formula generală  $C_nH_{2n+2}$ 

Notăția	Tipul vibrațiilor	Numărul modurilor normale de vibrație	Regiunea cm <sup>-1</sup>
$\nu C-H$ $\nu C-C$	Vibrații de valență C-H Vibrații de valență C-C	$2n+2$ $n-1$	2800-3000 800-1200
$\delta H-\hat{C}-H$	Vibrații de deformare H- $\hat{C}$ -H (6 moduri al celor două grupe $CH_3$ și $n-2$ moduri ale grupelor $CH_2$ )	$n+1$	1310-1460
$\delta H-\hat{C}-C$	Vibrații de deformare H- $\hat{C}$ -C (4 moduri al celor două grupe $CH_3$ și $3n-6$ ale grupelor $CH_2$ )	$3n-2$ $n-2$	520-650 150-520
$\delta C-C-C$	Vibrații de torsionare în jurul celor $n-1$ legături C-C	$n-1$	200-300

Numărul efectiv de vibrații fundamentale active în infraroșu și Raman este determinat de simetriile izomerilor de conformație respectivi.

**b. Izomeri de conformație.** Interpretarea spectrelor multor alcani este complicată prin faptul că în soluție, lichid sau în vapori, aceste substanțe există sub forma unui amestec de doi sau mai mulți izomeri de conformație (rotameri).

rotația liberă în jurul legăturii simple C-C reprezintă un caz extrem de rar. Din cauza respingerii care se produce între atomii de hidrogen la trecerea unuia în fața celuilalt, aproape tot timpul molecula adopta forme privilegiate în care energia potențială este minimă; aceste forme reprezintă *izomerii de rotație* sau *de conformație* [10]. În soluții, unde energia care trebuie învinsă la trecerea unui izomer în altul este mai mică, izomerii de rotație coexistă în proporții determinate de condițiile de temperatură, diluție etc. Izomerii de conformație nu se pot izola chimic, deși reprezintă specii moleculare distincte; ei pot fi puși însă în evidență prin studiul variației spectrelor de vibrație la diferite temperaturi.

În cazul simplu al etanului, format din două grupe metil simetrice, molecula poate adopta două conformații: o conformație *eclipsată* e (fig. III.6, e) și o conformație *intercalată* i (fig. III.6, i). Variația energiei potențiale în cursul unei rotații de 360° este redată în fig. III.7. Formele intercalate sunt

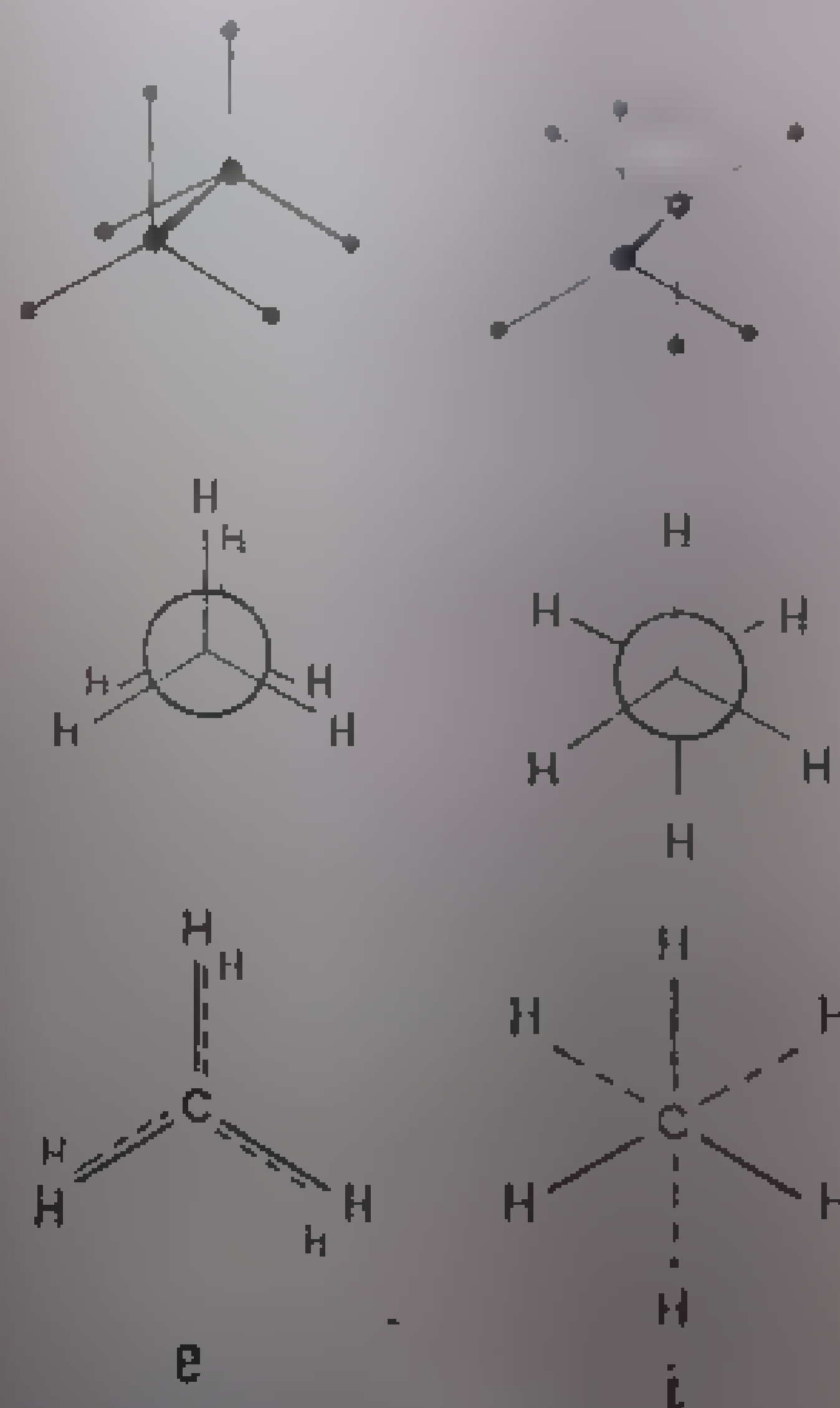


Fig. III.6 Conformațiile etanului în trei moduri de reprezentare: e - conformație eclipsată; i - conformație intercalată.

mai sărace în energie decât formele eclipsate. Molecula va adopta deci formele intercalate, mai stabile. La etan, din cauza echivalenței celor două jumătăți, nu se pot distinge spectroscopic cele trei conformații intercalate perfect echivalente. Aceste conformații devin însă distincte dacă se modifică prin

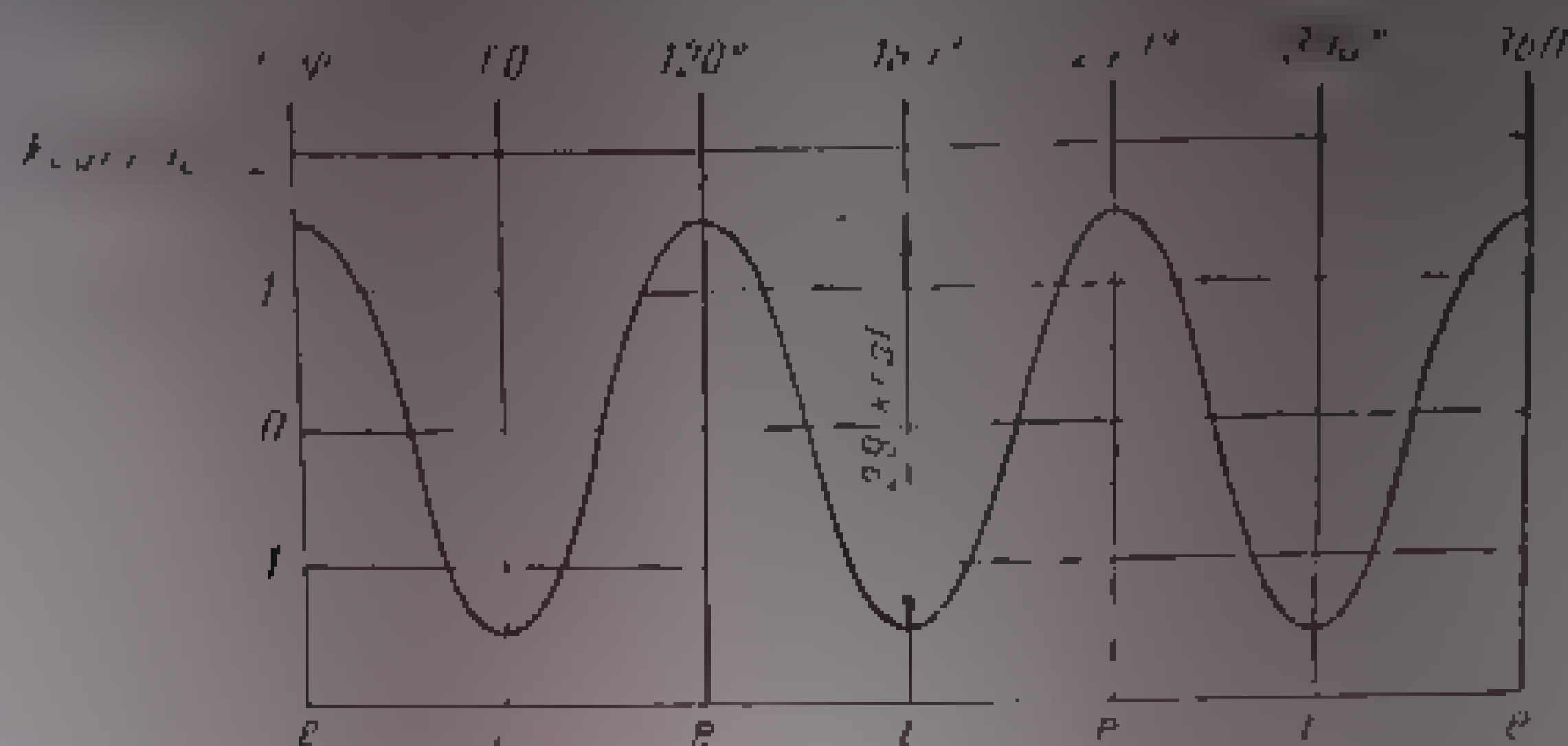


Fig. III.7. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație  $\varphi$  la molecula etanului;

e — conformație eclipsată; i — conformație intercalată.

substituție simetria trigonală a grupelor metil. În compuşii de tipul  $X-CH_2-CH_2-X$ , cele trei conformații intercalate diferă între ele prin pozițiile reciproce ale celor două legături  $C-X$ .

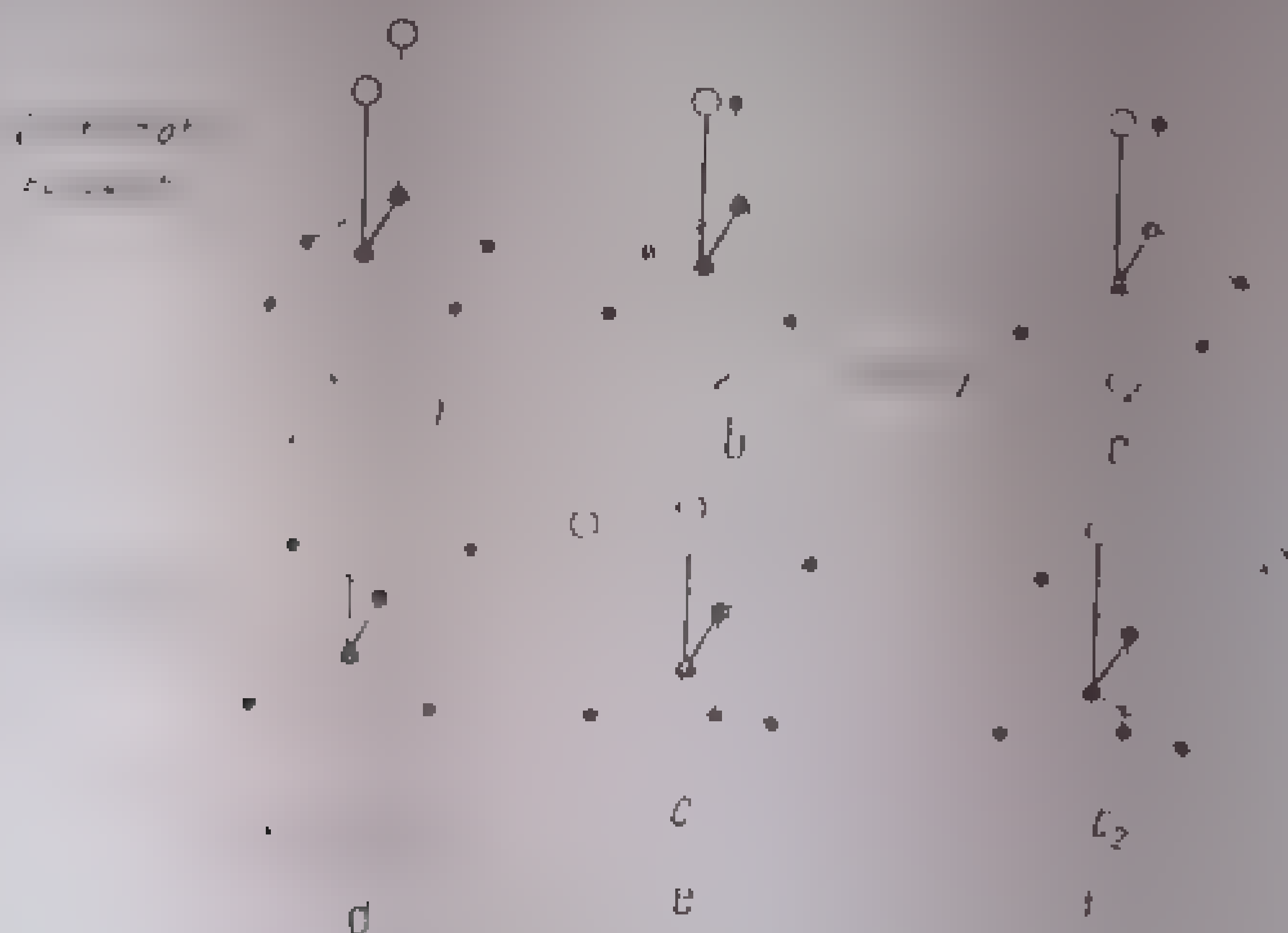


Fig. III. 8. Conformațiile butanului normal.

$C_{2v}$ ,  $C_2$ ,  $C_{2h}$  — grupe punctuale.

Existența generală de conformație la alcanii normali a fost pusă în evidență atât prin spectrul Raman [11] și apoi în infraroșu [12, 13].

Prin cel reprezentant din seria hidrocarburilor saturate la care s-a demonstrat spectroscopic existența izomerilor de conformație a fost butanul.

Calculul vibrațiilor al *n*-butanului [11-16] poate fi simplificat dacă se consideră moleculele ca un etan disubstituit. Conformațiile posibile pentru sine sunt redată în fig. III.8 și fig. III.9.

Conformațiile eclipsate (fig. III.8, a-c) au respectiv simetrie  $C_{2v}$  și două conformații *anti*-eclipsate cu simetrie  $C_{2h}$  [18, 19]. Dacă, în alte nomenclaturi, conformația sin-eclipsată se notează cu *ss*, *ee*, *se*, *es*, *ee*, *ss* și *anti*-eclipsată, cu *ee* parțial [18 b] sau *anti* [18, 19],  $C_{2h}$  va avea două energii potențiale în funcție de rotația în jurul legăturii  $C-C$ . Conformația  $C_{2h}$  este redată în fig. III.9. Conformațiile intercalate au energii potențiale egale. Molecula va adopta deci una din cele trei conformații intercalate (fig. III.8, d-f).

Conformația intercalată *anti* (fig. III.8 d) prezintă simetrie  $C_{2h}$  și este *trans* cu cele două grupe  $CH_3$  opuse, rezultând prin rotația în jurul  $C-C$  ( $CH_3$  și  $CH_3$  considerate rigid) cu  $180^\circ$  una față de cealaltă. Sunt posibile însă și două forme *sin*-echivalente (fig. III.8, e, f) rezultând prin rotații cu  $120^\circ$  și respectiv  $240^\circ$  a uneia din cele două jumătăți de moleculă [17, 18].

Conformația *anti* cu centru de simetrie  $C_{2h}$  exclude activitatea simultană a vibrațiilor în IR și Raman. Experimental se constată că spectrul IR și Raman al butanului în stare solidă, la temperatură joasă, este sărac în benzi; acest aspect corespunde unei conformații *anti*, mai simetrice, cu energie mai scăzută, deci mai stabilă. La ridicarea temperaturii [13, 19], formele *sin*, mai bogate în energie, apar la echilibrul cu forma *anti*. Prezența unor forme moleculare suplimentare cu conformații mai puțin simetrice (*sin*) în spectrul butanului lichid și în fază de vapori duce la o creștere a numărului

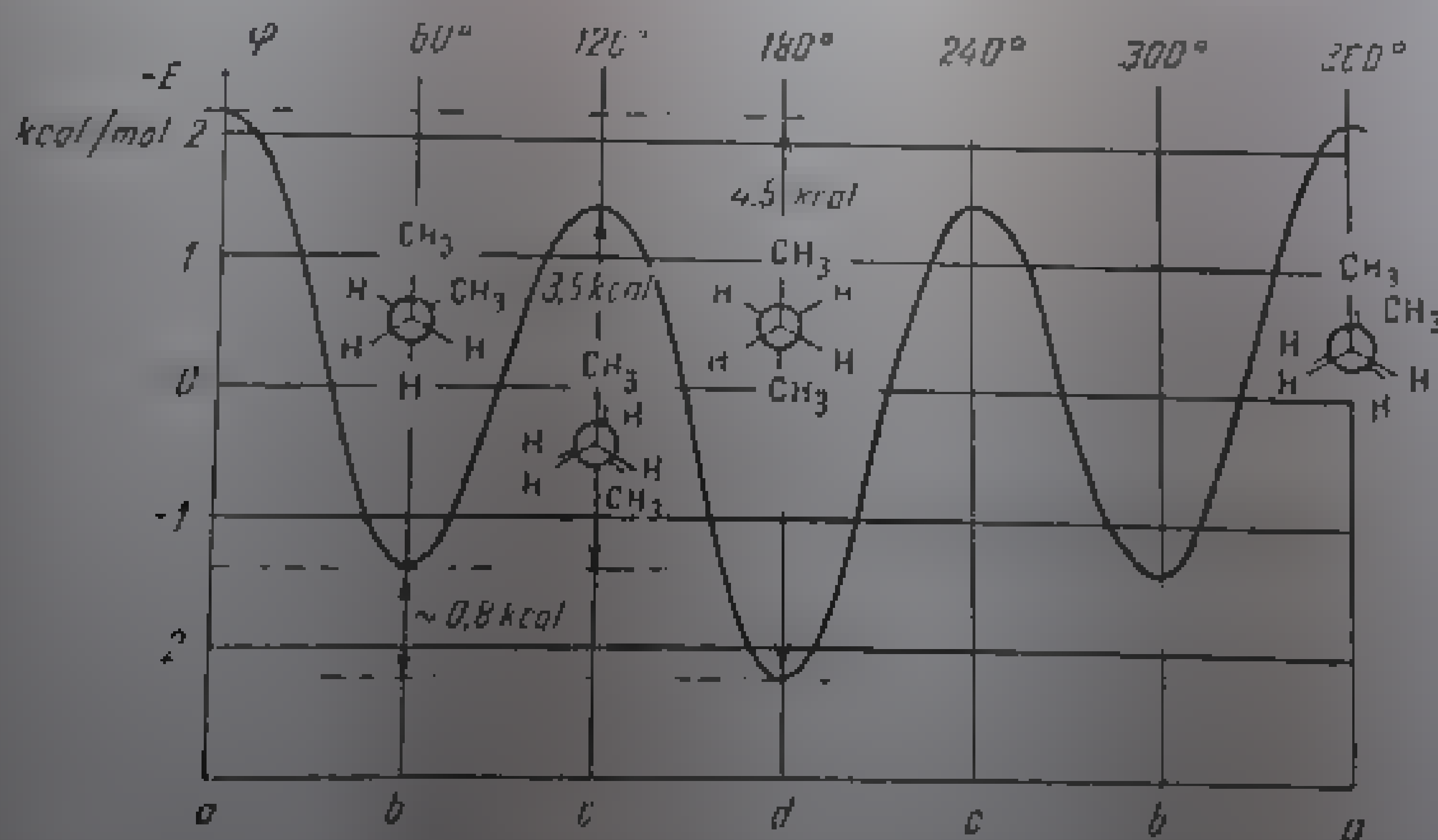


Fig. III. 9. Variația energiei potențiale în funcție de unghiul de rotație ( $\varphi$ ) la molecula butanului.

a — conformație sin-eclipsată; b — sin-intercalată; c — conformație *anti*-eclipsată; d — conformație *anti*-intercalată.

de benzi în spectru. Benzile suplimentare față de cele ale formei *anti* au fost atribuite vibrației formei *sin*.

Prin studiul cu raze X [20] s-a stabilit că termenii superiori ai seriei  $C_nH_{2n+2}$  adoptă, în stare cristalină, configurația planară *trans-zig-zag*, cores-



punzătoare conformației *anti* intercalate. În stare lichidă sau în soluție coexistă mai mulți izomeri; prin urmare, spectrele lichidelor sau soluțiilor sînt mai complicate. În cazul cel mai favorabil, în lichid există o singură formă stabilă în plus față de izomerul prezent în starea solidă. Prin măsurarea variației intensității benzilor celor două forme la diferite temperaturi, se pot determina direct diferențele de energie dintre ele cu aceeași precizie ca din datele termodinamice [12, 13].

În catenele alcanilor normali cu număr par de atomi de carbon, care au un centru de simetrie, regula excluziunii mutuale interzice coincidențele între unele benzi din IR și Raman; în catene cu număr impar de atomi de carbon coincidențele sînt permise. Pentru determinarea simetriilor la catene polimetilenice lungi, metodele aplicate la molecule simple nu mai sînt satisfăcătoare. În prezent se dezvoltă noi adaptări ale metodelor clasice de calcul pentru aceste sisteme [2, 21].

Determinările curente se efectuează în stare lichidă sau în soluție, deci pe amestecurile de izomeri conformaționali; deși fiecare izomer are teoretic grupul său de benzi caracteristice, atribuirea exactă a frecvențelor nu este posibilă; la aceasta contribuie, în primul rînd, asemănarea spectrelor de hidrocarburi cu un număr mai mare de cinci atomi de carbon. Vibrațiile de schelet (ale legăturilor C—C), atît de importante în acest caz, nu sînt bine precizate nici la molecule mai mici; fenomenele de cuplaj vibrațional care au loc în catenele mai lungi fac imposibilă, în cele mai multe cazuri, atribuirea frecvențelor individuale. Din această cauză, numai benzile caracteristice vibrațiilor de valență și de deformare ale legăturilor C—H sînt de importanță practică în studiul spectrelor infraroșii ale alcanilor normali.

**c. Benzile de absorbție în alcani superiori.** Studiul unui număr mare de hidrocarburi saturate aciclice a permis atribuirea exactă a benzilor de absorbție specifice grupelor  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$  [1, 22–24].

Spectrul general este, deci, de vibrații C—H. Din prima categorie fac parte vibrațiile de valență C—H care sînt constante la marea majoritate a compuşilor hidrocarburi, aceste vibrații sînt puțin influențate de restul moleculei. Din această categorie fac parte vibrațiile de valență și unele vibrații de deformare, ca, de exemplu, vibrațiile de întindere a grupelor metilen și vibrațiile de deformare asimetrică a grupelor metil. Celelalte moduri de deformare sînt influențate de restul moleculei și, datorită mai ales efectelor de cuplaj, au frecvențe variabile; identificarea lor este mai dificilă și mai puțin precisă.

**d. Vibrații de valență C—H.** Vibrațiile de valență C—H dau loc la absorbții puternice în regiunea 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ . Un monocromator cu putere mică de dispersie a surselor poate pune în evidență cel puțin patru benzi de absorbție caracteristice ale vibrațiilor de valență C—H din hidrocarburi saturate aciclice. Aceste benzi sînt atribuite grupelor  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$ .

1. *Grupa  $\text{CH}_3$ .* *Vibrația de valență simetrică  $\nu\text{CH}_3$*  sim a grupelor metil are loc cu o frecvență de 2872  $\text{cm}^{-1}$ . *Vibrația de valență asimetrică  $\nu\text{CH}_3$*  asim a acestor grupe are o frecvență de 2962  $\text{cm}^{-1}$ . Benzile atribuite acestor două moduri de vibrație nu prezintă deplasări mai mari de  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  la hidrocarburi saturate aciclice cu catene normale (tabela III.3).

Un studiu detaliat al alcanilor normali [24] relevă faptul că valoarea de valență a grupelor  $\text{CH}_2$  marginale este puțin sensibilă la trecerea din stare lichidă (sau soluție) la starea cristalină.

La unii  $n$ -alcani în stare cristalină se observă o singură bandă de valență asimetrică a grupelor  $\text{CH}_2$ , în contrast cu raportul [25]. Astfel  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$  și  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$  au un dublet  $\nu\text{CH}_2$  asim. la 2953 și 2958  $\text{cm}^{-1}$ . În cazul  $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$  dubletul a fost semnalat mai demult la 2958 și 2965  $\text{cm}^{-1}$  [25]. Prezența dubletului la aceste hidrocarburi poate să fie consecința existenței formelor cristaline triclinice, deoarece apare și în moleculele de 1-heptadecanoic [26].

Tabela III.3

Benzile  $\nu\text{CH}_2$  și  $\nu\text{CH}_3$  în hidrocarburi saturate aciclice cu catene normale [25]

Hidrocarbura	Stare fizică	$\nu\text{CH}_2$ , $\text{cm}^{-1}$		$\nu\text{CH}_3$ , $\text{cm}^{-1}$	
		asim.	sim.	asim.	sim.
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	Lichid	2921	2851	2957	2864
	Solid	2918	2847	2953,8	2861
$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	Lichid	2925	2854	2937	2870
	Solid	2916	2849	2955	
$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	Soluție ( $\text{CCl}_4$ )	2927	2854	2955	2872
	Solid	2916	2849	2954/60	2872
$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	Solid	2918	2850	2955	
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Soluție ( $\text{CCl}_4$ )	2921	2855-2850	2954-2958	2869-2872

Pentru seria cu formula generală  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  în care  $n=6, 7, \dots, 36$ , valorile sînt cuprinse între 2954–2958  $\text{cm}^{-1}$  pentru  $\nu\text{CH}_3$  asim și 2869–2872  $\text{cm}^{-1}$  pentru  $\nu\text{CH}_3$  sim.

2. Grupa  $\text{CH}_2$ . Vibrația de valență simetrică,  $\nu\text{CH}_2$  sim., a grupei metilen produce o bandă de absorbție la circa 2853  $\text{cm}^{-1}$ . Banda vibrației asimetrice apare la circa 2926  $\text{cm}^{-1}$ . Ca și la grupa metil, frecvențele vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupei metilen nu prezintă abateri importante de la aceste poziții, în seria hidrocarburilor saturate aciclice cu catene normale. O comparație a spectrelor unor alcani normali cu catene de 6–36 atomi de carbon [24] arată că frecvența vibrației de valență asimetrice a grupei  $\text{CH}_2$  este cu aproximativ 10  $\text{cm}^{-1}$ , iar cea a vibrației asimetrice, cu aproximativ 5  $\text{cm}^{-1}$  mai înaltă în stare lichidă sau în soluție decît în stare solidă (tabela III.3).

3. Intensitatea benzilor  $\nu\text{CH}$ . Intensitatea relativă a benzilor de absorbție  $\nu\text{CH}$  depinde de raportul cantitativ dintre grupele  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  din molecula de alcan.

Calitativ se observă că benzile vibrațiilor de valență asimetrică de la 2926  $\text{cm}^{-1}$  și 2962  $\text{cm}^{-1}$  ale grupelor  $\text{CH}_2$ , respectiv  $\text{CH}_3$ , sînt mai intense decît ale vibrațiilor simetrice corespunzătoare grupelor respective. Măsurarea intensității acestor benzi poate servi la determinarea numărului de grupe  $\text{CH}_2$  sau  $\text{CH}_3$  din moleculă; astfel de determinări pot aduce o contribuție importantă la stabilirea structurii moleculare.

În hidrocarburi saturate aciclice liniare cu un număr mai mare de patru atomi de carbon în catenă, intensitatea benzilor grupelor  $\text{CH}_2$  crește propor-

țional cu lungimea catenei, deci cu numărul de grupe  $\text{CH}_2$ ; grupa  $\text{CH}_3$  nu prezintă o variație similară. În fig. III.10 sînt redată secvențele spectrelor infraroșii ale unor alcani normali cu număr crescînd de grupe  $\text{CH}_2$  în catenă. Se observă că pe măsură ce catena se lungeste (raportul între numărul de grupe  $\text{CH}_2$  față de  $\text{CH}_3$  crește) intensitatea relativă a benzilor  $\nu\text{CH}_3$  scade [27].

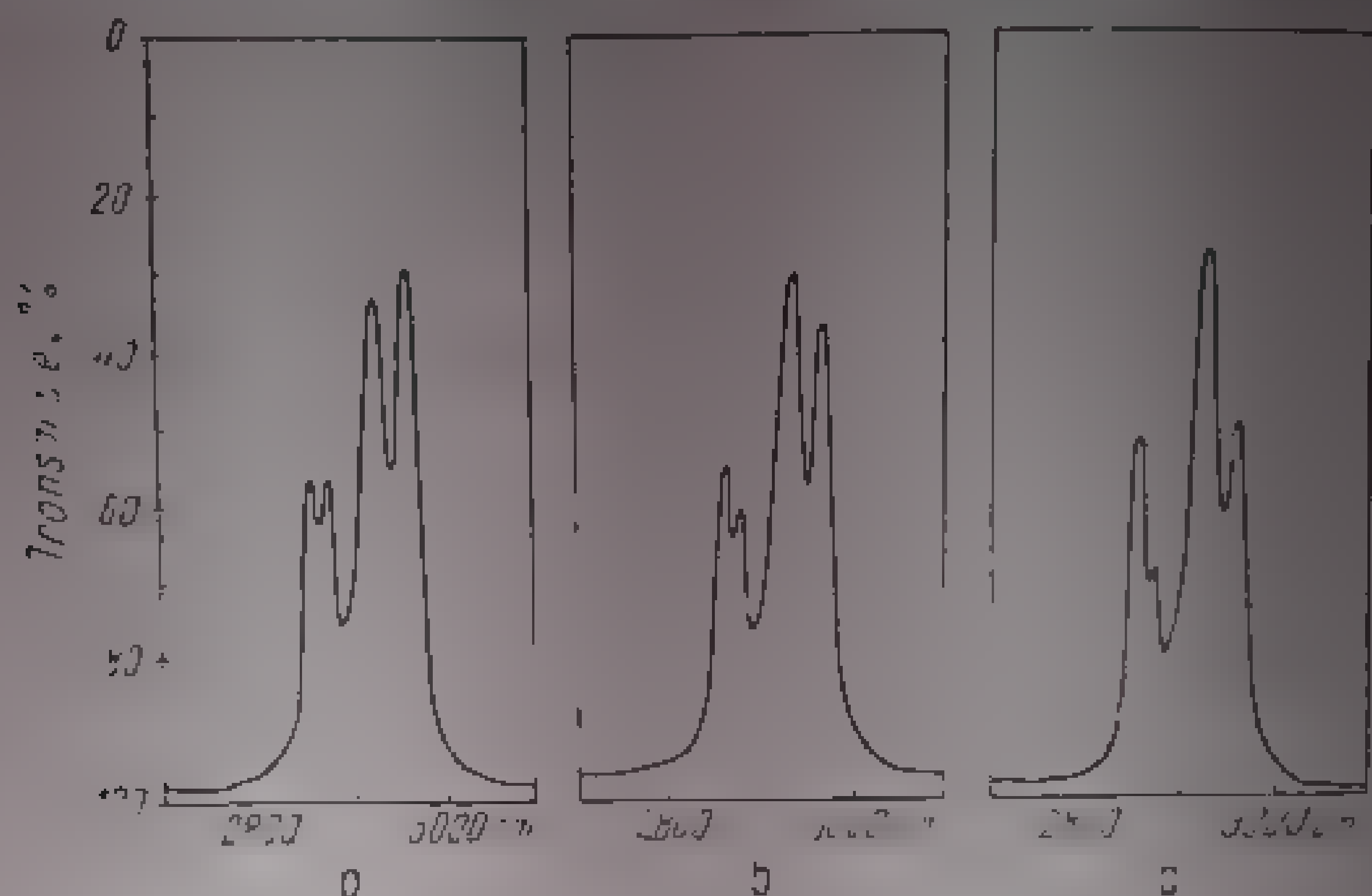


Fig. III. 10. Spectrele infraroșii ale unor alcani normali în regiunea vibrațiilor de valență C—H:  
a — *n*-hexan; b — *n*-heptan; c — *n*-decan.

Prin măsurarea coeficientului de extincție molară [27] la *n*-alcani cu catene de la 6 pînă la 36 atomi de carbon s-a stabilit un increment de 75 unități pe grupă  $\text{CH}$ , pentru banda de la 2926 și 45 unități pe grupă  $\text{CH}_2$  pentru banda de la 2853  $\text{cm}^{-1}$ . Grupa  $\text{CH}_3$  are incremente mici.

Intensitatea benzii  $\nu\text{CH}_3$  asim de la 2926  $\text{cm}^{-1}$  crește liniar cu numărul de grupe  $\text{CH}_2$  [24].

În scopul unei determinări cantitative mai precise, bazate pe măsurarea intensității absorbției integrate [28] la un număr mare de alcani cu catene liniare, s-a propus o relație, prin care se poate determina numărul de grupe  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  din moleculă:

$$A = N_{\text{CH}_3} a + N_{\text{CH}_2} b + N_{\text{CH}} c$$

unde  $N_{\text{CH}_3}$ ,  $N_{\text{CH}_2}$  și  $N_{\text{CH}}$  reprezintă numărul de legături C—H din grupele  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$  din moleculă, iar  $a$ ,  $b$  și  $c$  sînt coeficienți de proporționalitate cu valorile 4,412; 3,809 respectiv 1,388. Intensitățile de absorbție integrată calculate concordă cu cele observate experimental în cazul alcanilor cu catene liniare.

Relația de mai sus nu este aplicabilă în cazul hidrocarburilor cu catene ramificate sau ciclice, din cauza accentuării interacțiunii grupelor  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$ . La aceste hidrocarburi, rezultate mai bune se obțin prin măsurarea intensității de la 1375  $\text{cm}^{-1}$  pentru grupa metil și 890  $\text{cm}^{-1}$  pentru grupa etil.

Deși, în principiu, aditivitatea intensității benzilor C-H se respectă în orice catenă hidrocarbonată, valorile stabilite la *n*-alcani nu se reproduc riguros la celelalte clase de compusi organici, de exemplu în cazul benzilor de valență atomilor polimerici, unde este constantă  $\nu_{\text{CH}} = 2914 \text{ cm}^{-1}$  și intensitatea benzilor vibrațiilor legăturilor C-H ale grupelor vecine din restul hidrocarbonat.

În fig. III.11 se reprezintă schematic pozițiile și intensitățile relative ale benzilor de absorbție ale vibrațiilor de valență ale grupelor  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$  din hidrocarburile saturate aciclice cu catene normale; se remarcă intercalarea caracteristică a frecvenței vibrațiilor grupelor metil și metilen, cum și intensitatea mai mare a benzilor vibrațiilor de valență  $\nu\text{CH}$  asimetrice.

**b. Vibrații de deformare.** Atribuțiile benzilor corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale grupelor  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  se bazează nu numai pe compararea unui număr mare de spectre de hidrocarburi, ci și pe utilizarea datelor obținute la analiza matematică a vibrațiilor în hidrocarburile simple.

După cum s-a arătat înainte există vibrații de deformare care au frecvențe aproape constante; dintre acestea fac parte vibrațiile de deformare care au loc cu modificări ale unghiurilor dintre valențe (vibrațiile de forfecare ale grupei  $\text{CH}_2$  și cele două vibrații de deformare ale grupei  $\text{CH}_3$ ). Celelalte moduri de deformare sînt mai mult sau mai puțin influențate de elementele structurale învecinate. Variația poziției și intensității acestor benzi este rezultatul unor cuplări cu alte vibrații de deformare carbon-hidrogen sau cu vibrații de valență carbon-carbon (de schelet). Din această cauză este dificil să se stabilească limitele precise ale regiunilor caracteristice acestor moduri de vibrație.

1. *Grupa  $\text{CH}_3$ .* Vibrația de deformare simetrică a grupei metil (fig. III.4, c) produce o absorbție la  $1365-1380 \text{ cm}^{-1}$ .

Precizarea frecvenței acestei vibrații se bazează pe studiul efectului de masă obținut prin deuterare. Astfel, în etan [6, 7], banda  $\delta \text{CH}_3 \text{ sim}$  apare la  $1379 \text{ cm}^{-1}$ ; în urma deuterării ( $\text{C}_2\text{D}_6$ ), această bandă dispare și este înlocuită de o absorbție corespunzătoare vibrației  $\delta \text{CD}_3 \text{ sim}$  la  $1072 \text{ cm}^{-1}$ .

În spectrele alcanilor normali, poziția benzii  $\delta \text{CH}_3 \text{ sim}$  este relativ constantă. Banda are o valoare analitică deosebită datorită faptului că în această regiune nu apar alte absorbții intense.

În urma unui studiu efectuat la alcani normali cu catene de la  $\text{C}_{25}$  la  $\text{C}_{30}$  [29] s-a constatat că frecvența vibrației  $\delta \text{CH}_3 \text{ sim}$  este independentă de starea cristalină; ea depinde însă de paritatea sau imparitatea numărului de atomi de carbon din moleculă. Astfel, în catene normale cu număr par de atomi de carbon, frecvența acestei vibrații este cuprinsă între  $1365$  și  $1368 \text{ cm}^{-1}$ , în

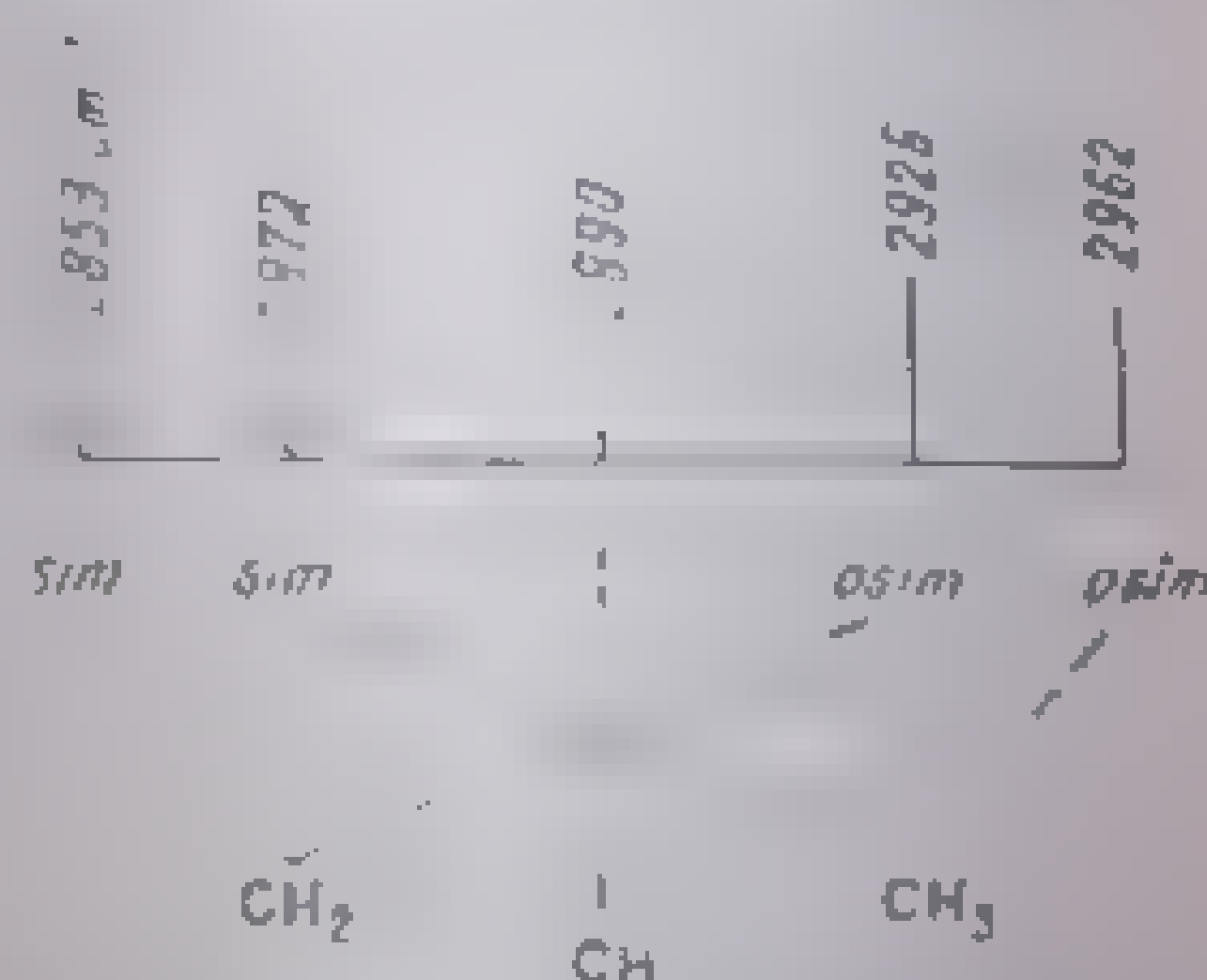


Fig. III.11. Repartiția benzilor  $\nu\text{CH}$  saturat în regiunea  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ . Înălțimea liniilor arată aproximativ intensitățile relative medii.

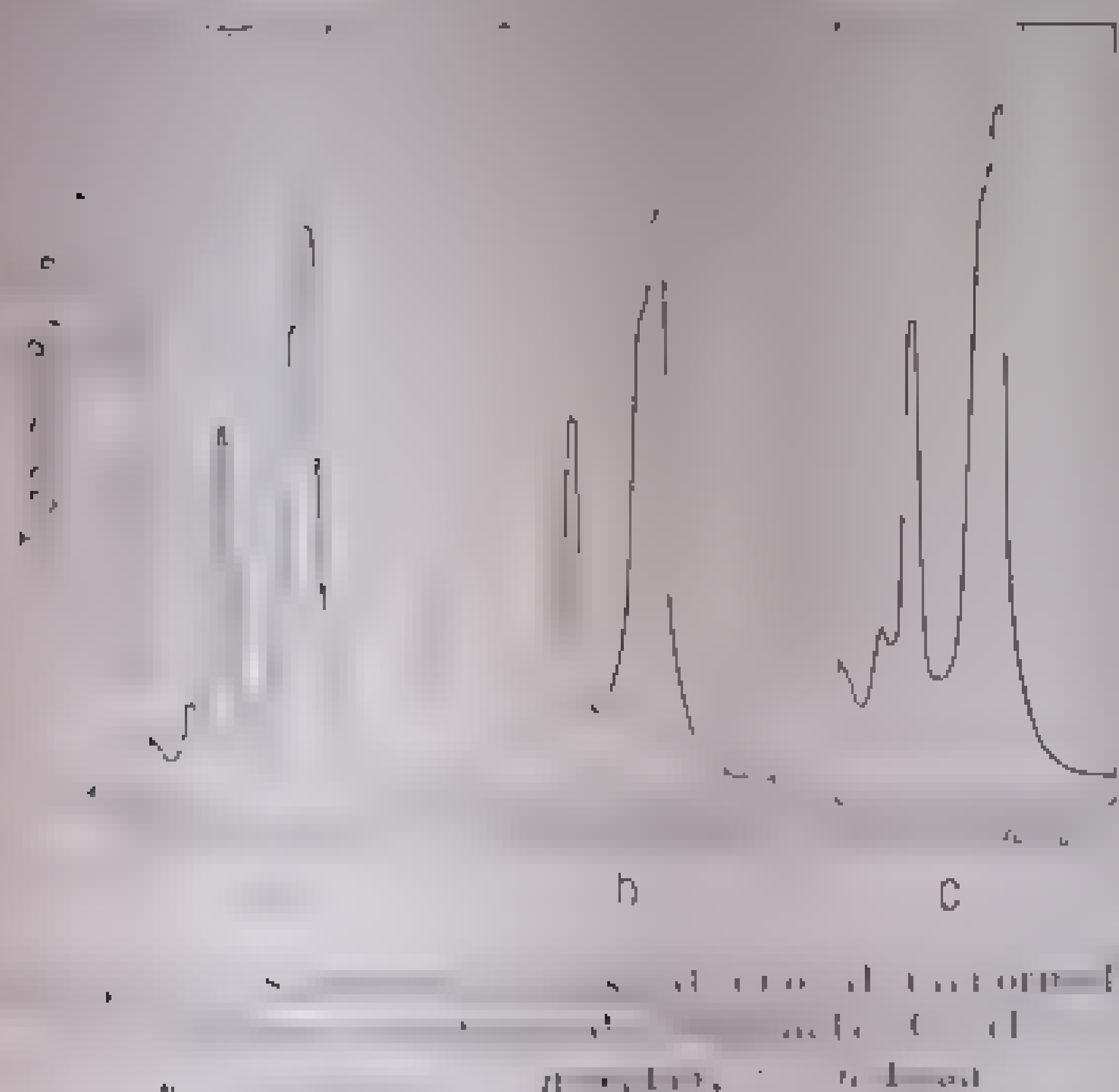
timp ce în catene cu număr impar de atomi de carbon are valori puțin mai mari, cuprinse între 1373 și 1376  $\text{cm}^{-1}$  [25].

Prezența acestor benzi în spectrele infraroșii ale hidrocarburilor cu catene polimetilene lungi poate constitui indicația unei structuri ramificate. La polietilenă, banda corespunzătoare vibrației  $\delta \text{CH}_3$  sim apare la 1375  $\text{cm}^{-1}$  [30, 31], ea poate folosi la aprecierea numărului de grupe metil din moleculă [21]. Prin studiul intensității benzilor de la 1375  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{CH}_3$  sim) și 2958  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu \text{CH}_3$  asim) s-a determinat gradul de ramificare al unor tipuri comerciale de polietilenă în raport cu polietilena preparată din diazometan sau polietilena de presiune atmosferică [30].

Analiza benzii  $\delta \text{CH}_3$  sim are, de asemenea, o importanță practică în studiul compușilor care conțin în vecinătatea grupei metil elemente structurale (O, S, C—C etc.) capabile să influențeze vibrația acestei grupe.

Vibrația de deformare asimetrică a grupei metil redată în fig. III.4, *d* (p. 190) are o bandă corespunzătoare în jurul frecvenței de 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Faptul că această frecvență este foarte apropiată de aceea a vibrației de forfecare a grupei metilen limitează posibilitatea utilizării benzii pentru identificarea grupei  $\text{CH}_3$  în compuși cu structură necunoscută.

În spectrele alcanilor cu mase moleculare mici, în care raportul între grupele  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  este mare, banda  $\delta \text{CH}_3$  asim se poate distinge de cea atribuită grupei metilen [32].



În spectrele alcanilor cu catene medii, ea apare ca un umăr al benzii  $\delta \text{CH}_2$  (fig. III.12, *a-c*); la alcanii cu catene lungi distincția nu mai este posibilă din cauza creșterii numărului de grupe  $\text{CH}_2$  față de  $\text{CH}_3$ .

Identificarea vibrației  $\delta \text{CH}_3$  asim din această regiune în prezența vibrației de forfecare  $\delta \text{CH}_2$  este de asemenea posibilă în cazul în care una dintre aceste benzi este deplasată din poziția normală (v. cicloalcanii tensionați, cetone, acizi, esteri etc.).

Alte vibrații de deformare ale grupei  $\text{CH}_3$ .

Valoarea absorbanței grupei  $\text{CH}_3$  strâns cuplate cu vibrațiile de schelet C—C, dau loc la absorbții care în poziția variază considerabil de la o clasă de alcani la alta. Ele apar în regiunea 800—1250  $\text{cm}^{-1}$ . Astfel, pentru vibrația de legătură în plan a grupei metil, cuplată cu vibrația legăturii C—C,  $\text{CH}_3$ —C, (methyl-rocking), se atribuie, în etan, frecvența de 1190  $\text{cm}^{-1}$  [32, 34], iar în propan,

1155  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Teoretic, în butanul normal, vibrația simetrică  $\nu_{\text{CH}_2}$  este activă din cauza simetriei moleculare [1, 19].

În spectrele alcanilor cu catene normale avind 4-18 atomi de carbon, determinate în stare lichidă sau în soluție, s-a atribuit acestei vibrații o bandă slabă care aparține la 1132 și 1111  $\text{cm}^{-1}$  [11]. În spectrele alcanilor cu catene liniare cu un număr mai mare de atomi de carbon, vibrația simetrică  $\nu_{\text{CH}_2}$  devine prea slabă pentru a putea fi determinată. În spectrele alcanilor s-a remarcat o deosebire între alcanii cu număr par și cu număr impar de atomi de carbon. O bandă de intensitate medie apare numai în spectrele alcanilor cu număr impar de atomi de carbon [30]. În alcanii cu număr par de atomi de carbon acest mod de vibrație este inactiv în infraroșu.

Vibrația de torsionare  $\text{CH}_2$  (fig. III.3, c) este în general rezultatul unei vibrații restrinse a grupei metil, combinată cu vibrația  $\nu_{\text{CH}_3}$  în regiunea de frecvență joasă, sub 300  $\text{cm}^{-1}$ , și este puțin studiată.

2. Grupa  $\text{CH}_2$ . Vibrația de forfecare  $\rho_{\text{CH}_2}$  (fig. III.3, a) este cel mai caracteristic mod de deformare al grupei metilice în alcanii normali. ea dă loc unei absorbții intense la 1467  $\text{cm}^{-1}$ . Această bandă se suprapune cu banda vibrației de deformare asimetrică a grupei metil de la 1460  $\text{cm}^{-1}$  (v. p. 190). Poziția ei este sensibilă la influența elementelor structurale din vecinătatea grupei. Intensitatea crește proporțional cu numărul de grupe metilice din moleculă. Ca și în cazul vibrației de valență, determinarea coeficienților de extincție molară sau absorbția integrată poate servi la stabilirea raportului numărului de grupe  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ , deci la aprecierea lungimii catenei hidrocarbone [28].

Vibrația de legănare în plan (rocking) a grupei  $\text{CH}_2$  ( $\gamma \text{CH}_2$ ) (fig. III.3, d). În spectrele alcanilor normali cu un număr mai mare de cinci atomi de carbon, în soluție sau în stare lichidă, apare constant o bandă medie-intensă cu frecvență de  $720 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  atribuită vibrației  $\gamma \text{CH}_2$ . La termenii inferiori frecvența crește moderat. Regiunea este indicată pentru identificarea catenelor polimetilenice. S-a remarcat că hidrocarburi care conțin o catenă liniară de patru atomi au o bandă intensă la 710  $\text{cm}^{-1}$ , iar cele cu o catenă de trei atomi sau o grupă etil, la 770  $\text{cm}^{-1}$ . Pe baza acestor observații s-a sugerat identificarea prezentei a două, trei, patru sau cinci grupe  $\text{CH}_2$  învecinate în catenele laterale ale unor molecule complexe din clasa steroizilor [36]. La trecerea din starea lichidă sau soluție în stare solidă, cristalină, are loc, în cele mai multe cazuri, o dedublare a benzii  $\gamma \text{CH}_2$ . În locul unei singure absorbții la  $720 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  apar două benzi cu intensități inegale la 721 și 730  $\text{cm}^{-1}$ . Această dedublare a fost atribuită de unii autori interacțiunilor moleculare în fază cristalină [37]. Studiul comportării în infraroșu a unui număr mare de alcani ( $\text{C}_{11}$  -  $\text{C}_{24}$ ) în stare solidă a scos în evidență rolul esențial pe care-l joacă modificarea cristalină a hidrocarburi în acest fenomen [25].

În tabela III.4 sînt redată frecvențele de legănare în plan ale grupei  $\text{CH}_2$  la o serie de alcani normali în stare solidă, cristalizată; compușii au fost grupați după modificarea cristalină.

La alcanii normali cu număr par de atomi de carbon, între  $\text{C}_{12}$  și  $\text{C}_{26}$ , cristalizați în modificația triclinică, apare o singură bandă  $\gamma \text{CH}_2$  la 717  $\text{cm}^{-1}$



Tabelă III.4

Vibrația de legătură în plan  $\nu\text{CH}_2$  [25, 29]

Hidrocarbura (n-alkan)	Modificația cristalină	$\nu\text{CH}_2$ , $\text{cm}^{-1}$	Alte referințe	Hidrocarbura ( $\alpha$ -olefin)	Modificația cristalină	$\nu\text{CH}_2$ , $\text{cm}^{-1}$	Alte referințe
$\text{C}_{11}$	Ortorombică	720-728	38	$\text{C}_{20}$	Triclinică	721	
$\text{C}_{13}$	"	723-731	38	$\text{C}_{22}$	"	721	
$\text{C}_{15}$	"	718-728	39	$\text{C}_{24}$	"	721	
$\text{C}_{17}$	"	720-740	38	$\text{C}_{26}$	"	721	
$\text{C}_{21}$	"	722-735		$\text{C}_{28}$	Monoclinică	719-731	
$\text{C}_{23}$	"	722-734		$\text{C}_{30}$	"	722-735	
$\text{C}_{25}$	"	722-735		$\text{C}_{34}$	"	720-750	
$\text{C}_{27}$	"	722-735		$\text{C}_{40}$	"	719-731	
$\text{C}_{29}$	"	722-731		$\text{C}_{64}$	"	721-731	
$\text{C}_{32}$	Triclinică	717		$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	Lichid sau soluție	721	[38-40]
$\text{C}_{46}$	"	720-731					

[21] sau  $721\text{ cm}^{-1}$  [29]. În alcanii normali cu număr impar de atomi de carbon, între  $\text{C}_{11}$  și  $\text{C}_{21}$ , cristalizați în modificația ortorombică, banda se dedublează, cele două ramuri fiind distanțate între ele cu  $10 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ ; face excepție hidrocarbura  $\text{C}_{19}$ , la care distanțarea atinge  $20\text{ cm}^{-1}$ . Dedublarea are loc și la termenii superiori ( $\text{C}_{23}$ — $\text{C}_{64}$ ) cu număr par de atomi de carbon, cristalizați în modificație monoclinică.

De aceste diferențe de comportare, observate în spectrele alcanilor normali în funcție de modificația cristalină, trebuie să se țină seamă la utilizarea analitică a benzii  $720\text{ cm}^{-1}$  în cazul în care determinările nu se fac în soluție [21, 29]. Apariția unei benzi la  $720\text{ cm}^{-1}$  în materiale complexe nu este o dovadă certă a prezentei unor catene cu mai mult de patru grupe metilen alăturate, așa cum s-a sugerat anterior.

În hidrocarburile cu catene lungi, în soluție, coeficientul de extincție reală aparentă a benzii  $\nu\text{CH}_2$  este înalt cu numărul de grupe  $\text{CH}_2$  din catenă, având un coeficient de absorbție în medie de 1 pe fiecare grupă [41]. Banda  $\nu\text{CH}_2$  asim de la  $720\text{ cm}^{-1}$  are o comportare similară [20]. Raportul intensității celor două benzi este în mod obișnuit de 1,1 pentru numărul de grupe metilen și este același pentru toate hidrocarburile în stare lichidă sau în soluție. Se constată, însă, o intensificare a benzii  $\nu\text{CH}_2$  asim de la  $720\text{ cm}^{-1}$  la trecerea de la starea lichidă sau soluție la starea cristalină [25]. În comparație cu unele hidrocarburi saturate cu catene lungi, aceste modificări ale intensității benzilor  $\nu\text{CH}_2$  de la  $720\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{CH}_2$  asim de la  $730\text{ cm}^{-1}$  sunt asemănătoare cu cele din spectrele aceluiași hidrocarburi în starea solidă sau cristalină. Aceste modificări sunt mai curând comparabile cu ale hidrocarburilor cu catene scurte lichidă sau în soluție. Aceste observații pot fi în parte explicate prin interacțiuni de acest tip legăturile dintre alcani și în special prin interacțiunile între catenele alcanilor în soluție, de tip van der Waals [25].

În polimerii cu catene polimetilenice lungi, dubletul  $\nu\text{CH}_2$  poate servi la determinarea gradului de cristalinitate al materialului. În polietilenă, cele două ramuri ale dubletului au frecvențe de  $721$  și  $730\text{ cm}^{-1}$  [30]. Prin încălzirea la  $1\text{ K}$  banda de la  $730\text{ cm}^{-1}$  se intensifică, în timp ce banda de

la  $721\text{ cm}^{-1}$  rămâne neschimbată. La topire, acest dublet este înlocuit printr-o bandă largă centrată în  $721\text{ cm}^{-1}$ . Banda de la  $730\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită formei cristaline ordonate, a marilor molecule, iar banda de la  $721\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită formei amorfe, dezordonate (care cuprind și suprafața cristalină în topitură). În fig. III.13 este redat spectrul polietilenei AS obținută prin procedeele românești de polimerizare [41].

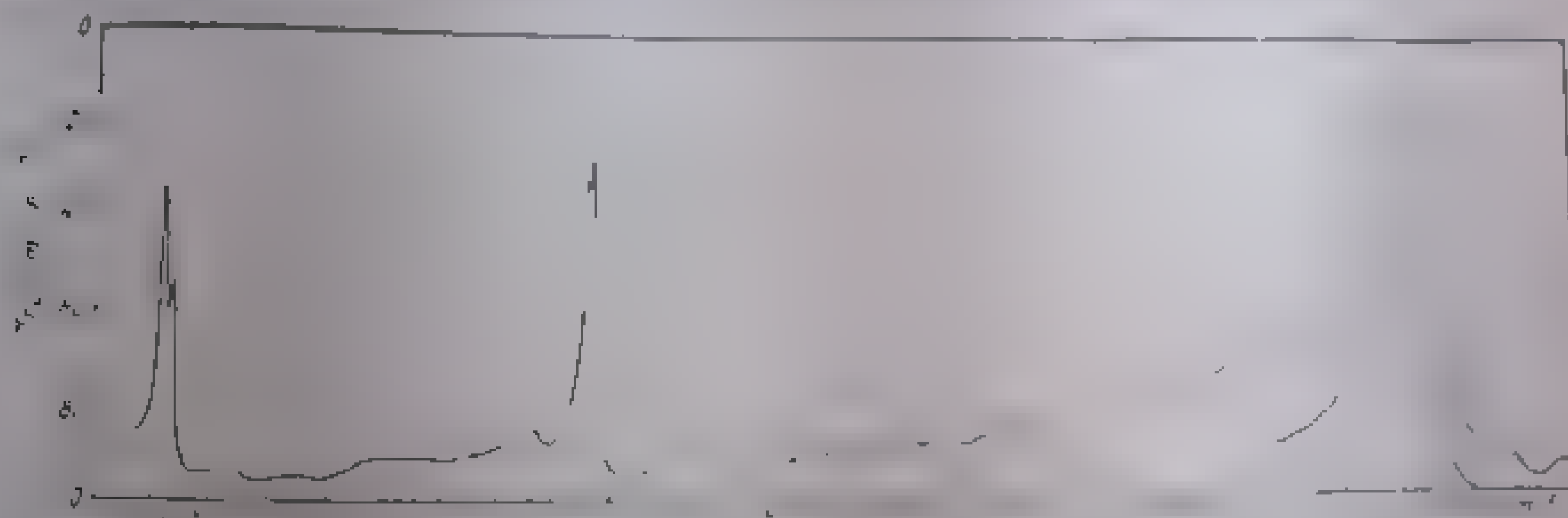


Fig. III.13. Spectrul infraroșu al polietilenei AS (grad de cristalinitate 65%).

În fig. III.14 se compară regiunea  $\gamma\text{CH}_2$  a trei polietilene cu diferite grade de cristalinitate [41]. Se observă că pe măsură ce crește gradul de cristalinitate, raportul intensității aparente a celor două benzi scade. S-a putut demonstra o scădere a gradului de cristalinitate a polietilenei AS degradată

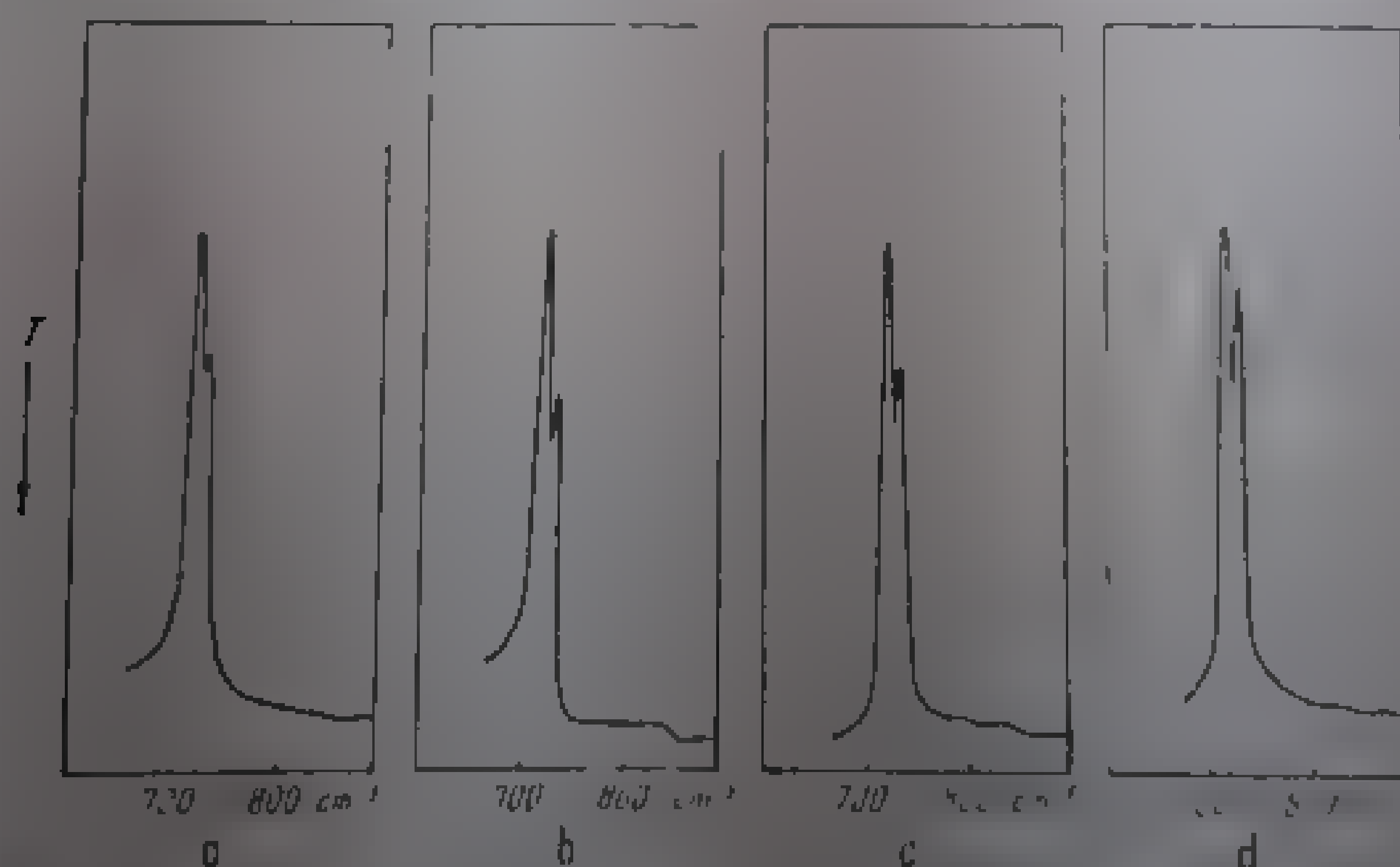


Fig. III.14. Benzile  $\gamma\text{CH}_2$  în polietilene cu diferite grade de cristalinitate:

a — tCI, 6%; b — AS, 65%; c — Hostilen, 89%; d — Maflex, 95%.

termic, prin favorizarea structurii dezordonate la temperaturi înalte [42]. Degradarea oxidativă are efect contrar și intensitatea benzii  $730\text{ cm}^{-1}$  crește.

Studiul în infraroșu polarizat al hidrocarburilor cu catene lungi a scos în evidență comportarea diferită a celor două ramuri ale dubletului  $721\text{ cm}^{-1}$ .

$730\text{ cm}^{-1}$  [43, 44]. Astfel, la cristalele hexatriacontanului ( $C_{36}$ ), banda de la  $730\text{ cm}^{-1}$  prezintă dicroism paralel, iar cea de la  $721\text{ cm}^{-1}$  are dicroism perpendicular (v. p. 181). La polietilenă se poate aprecia, din raportul dicroic al dubletului  $721-730\text{ cm}^{-1}$ , atât gradul de cristalinitate [26] cât și orientarea regiunii cristaline în filme preparate prin extrudare și întindere ulterioară [30].

În fig. III.15 se reprezintă regiunea  $700-750\text{ cm}^{-1}$  a spectrelor obținute în lumină polarizată cu un film de polietilenă după extrudare (fig. III.15,a)

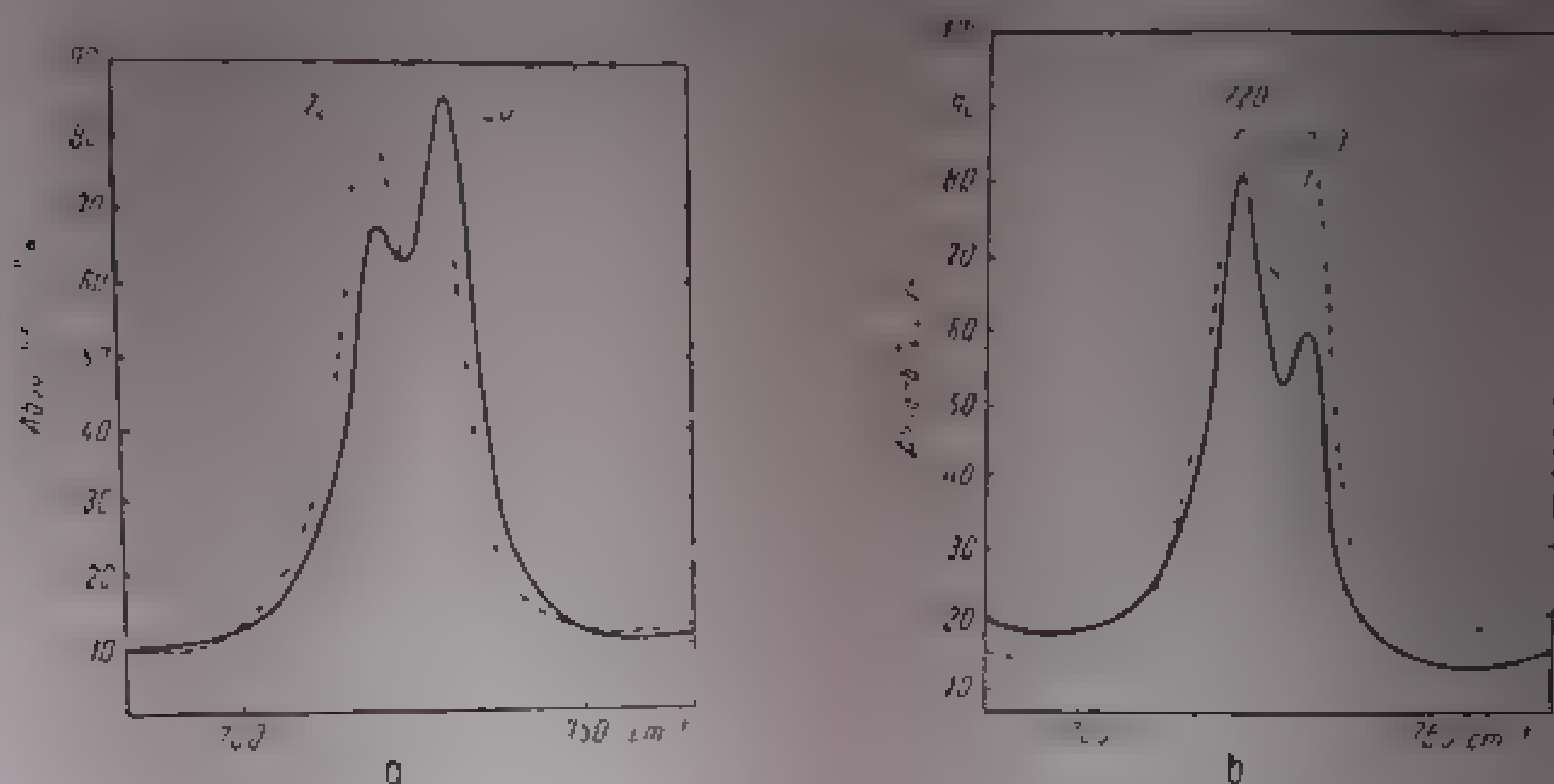


Fig. III.15. Dicroismul benzii  $\gamma\text{CH}_2$  în polietilenă:

a — după extrudare; b — după întindere 200%. Linia întreruptă reprezintă spectrul înregistrat cu radiații având planul de polarizare orientat paralel cu direcția de referință (direcția de extrudare, respectiv întindere), linia continuă reprezintă spectrul obținut cu radiații având planul de polarizare perpendicular pe această direcție [30].

și după întindere 200%, în direcția de cingere (fig. III.15,b) [30]. Aceleași benzi au servit și la aprecierea gradului de cristalinitate la copolimeri de etilenă-propilenă [44] și alți polimeri.

Vibrațiile de torsionare (*twisting*) și de legănare în afara planului (*wagging*) ale grupeii  $\text{CH}_2$  (vezi III.5.1.1). Prevențele calculate ale vibrațiilor de torsionare și legănare în moleculele de tip acetilen sunt cuprinse între  $1150$  și  $1350\text{ cm}^{-1}$  [1]. Aceste benzi sunt puternic influențate de structura moleculară și produc, în general, benzi de intensitate slabă. Din aceste considerente, valoarea analitică a benzilor corespunzătoare este limitată.

Banda care apare aproape constant la  $1303-1307\text{ cm}^{-1}$  în alcanii normali este atribuită vibrației de legănare în afara planului a grupeii  $\text{CH}_2$  (*wagging*) (vezi III.5.1.1). Într-o serie de alcani s-au observat benzi la frecvențe puțin diferite, la  $1336\text{ cm}^{-1}$  la propan și  $1350\text{ cm}^{-1}$  la *n*-butan cristalizat). Atribuirea sugărată este însă nesigură din cauza recunoașterii suficiente a gradului de cuplură al acestor moduri de vibrație cu vibrațiile de schelet de același simetrie [1]. În spectrele compuşilor din seria omologă a alcanilor cu carboni superiori, în stare solidă, apar o serie de benzi echidistante în regiunea  $1170-1350\text{ cm}^{-1}$ , numărul și intensitatea acestor benzi crește proporțional cu

numărul atomilor de carbon din catenă. La *n*-octadecan, benzii apar între 1160 și 1340  $\text{cm}^{-1}$  [45]. Cele șase benzi ale tetradecanului, cuprinse între 1187 și 1305  $\text{cm}^{-1}$ , sînt de asemenea atribuite vibrației legăturii C—H în afara planului, cuplate cu vibrații de schelet

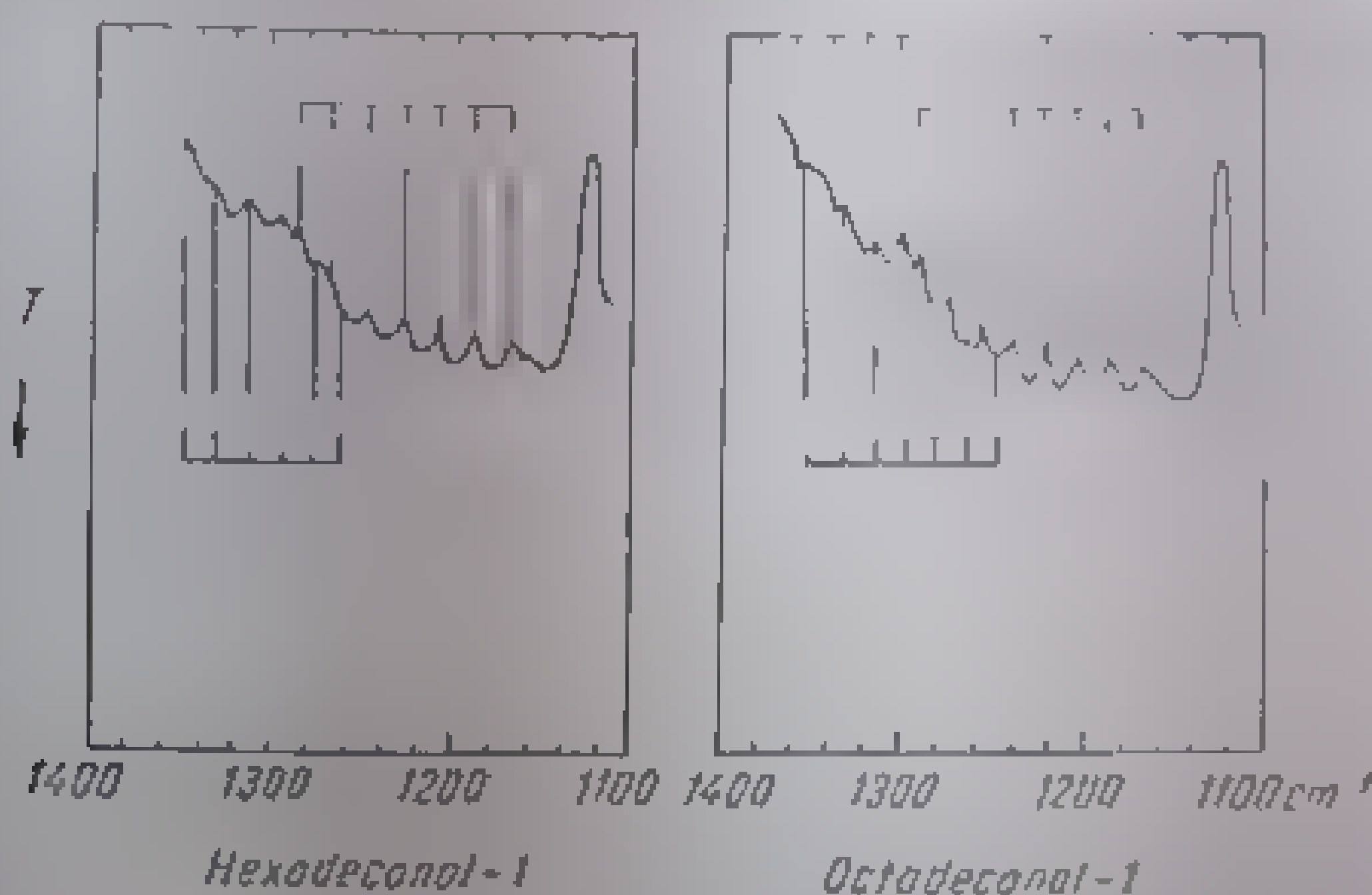


Fig. III. 16. Progresia benzilor  $\delta\text{CH}_2\text{w}$  și  $\delta\text{CH}_2\text{l}$  în spectrele unor compuși cu catene polimetilenice lungi, în stare solidă [47].

Existența unei progresii în numărul de benzi datorită interacțiunii dintre vibrațiile grupelor  $\text{CH}_2$  vecine a fost prevăzută și teoretic [46]; ele pot fi și rezultatul unor vibrații mai complexe la care, în afara interacțiunilor mole-

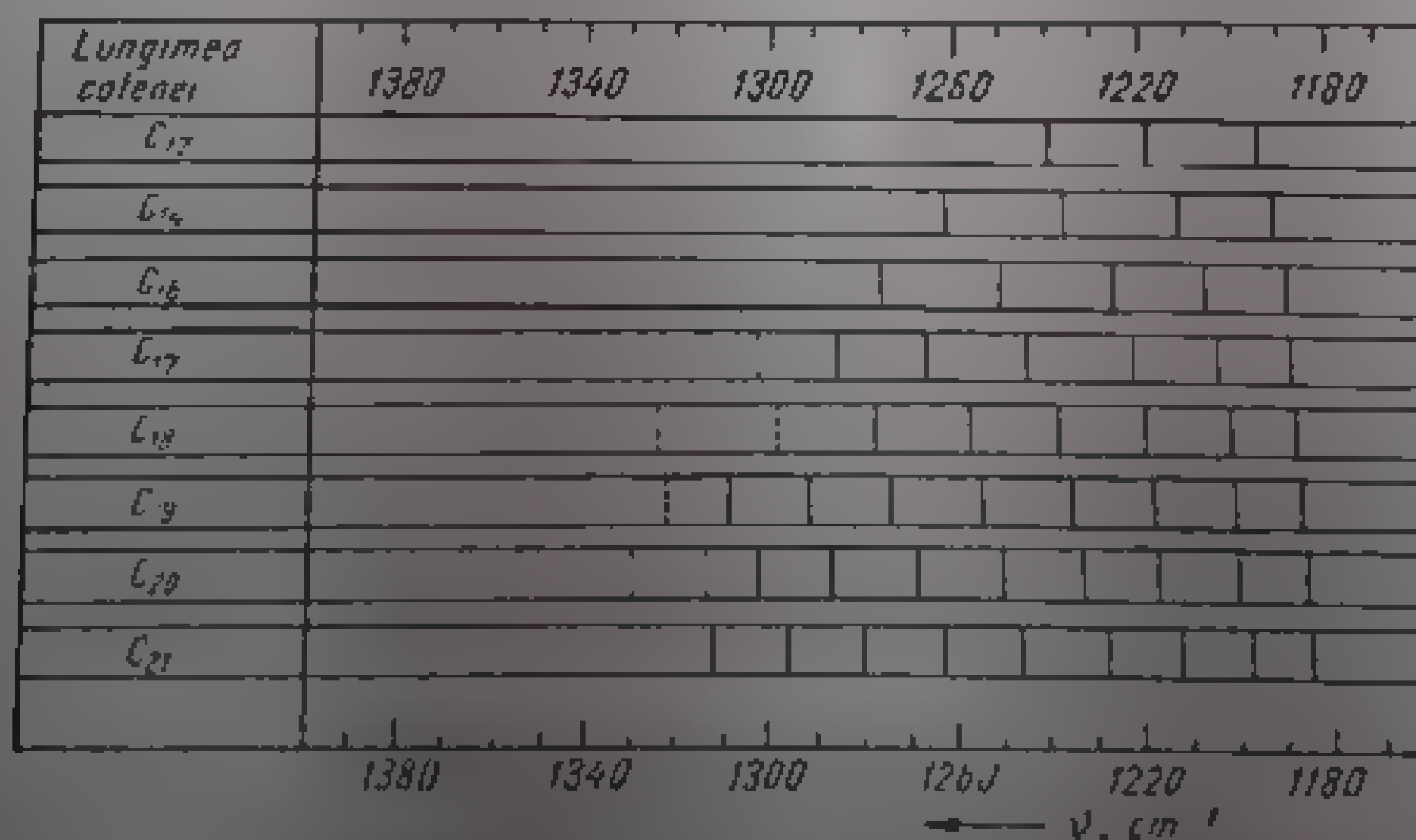


Fig. III. 17. Progresiu de benzi în spectrele infraroșii ale acizilor grași cu catene lungi, în stare solidă. Numărul benzilor crește o dată cu lungimea catenei [47].

culare, participă și vibrații de rețea cristalină. Prezența unor grupe funcționale la capătul unei catene hidrocarbonate lungi nu modifică aspectul absorbțiilor restului hidrocarbonat în această regiune. În fig. III.16 și fig. III.17 sînt

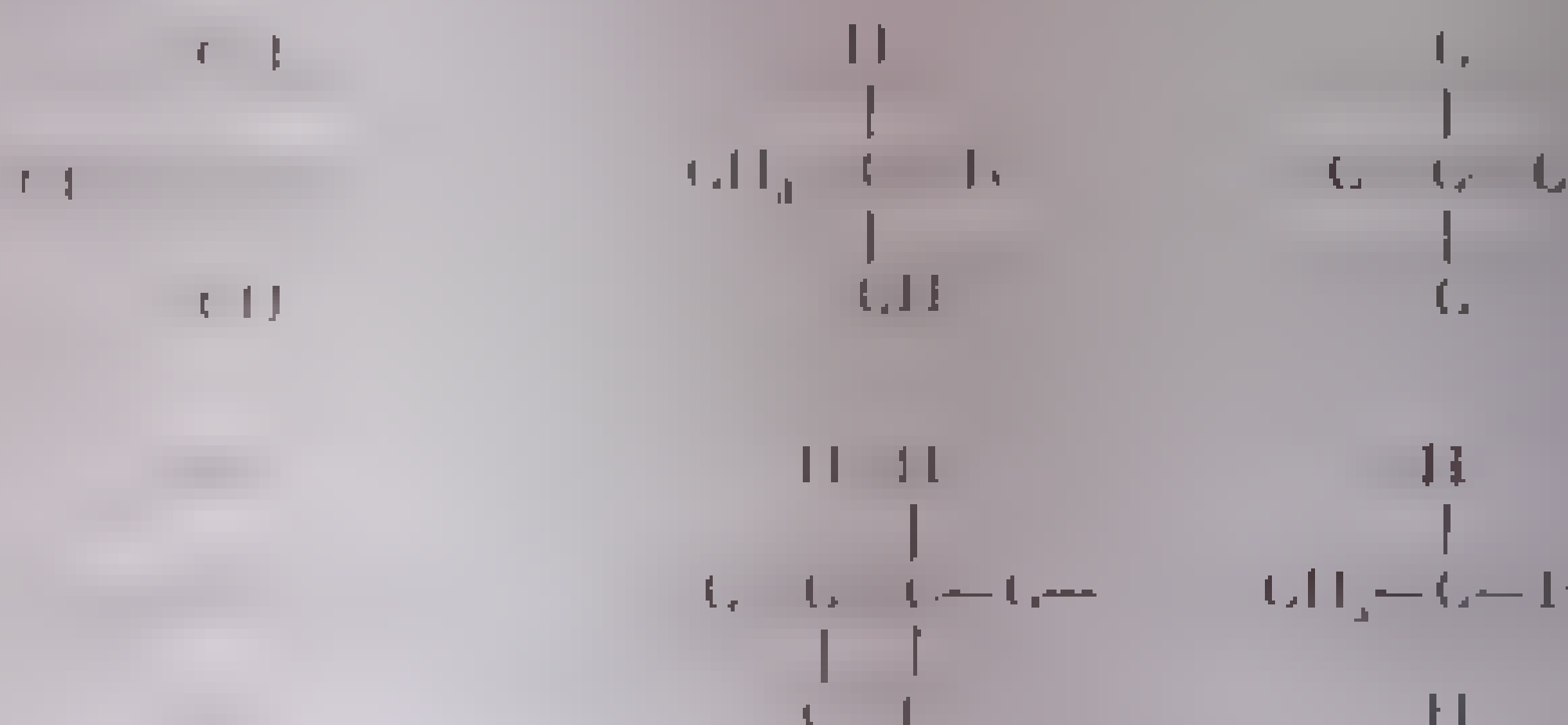
redate astfel de progresii de benzi [47] la hexadecanol și octadecanol și la o serie de acizi carboxilici superiori. Aceste benzi prezintă, ca cele atribuite vibrației  $\gamma$   $\text{CH}_2$ , un dicroism puternic.

### b. Izoaleani sau izoparafini

Spectrele izoaleanilor diferă de spectrele aleanilor ca catenă normală prin poziția benzilor din regiunea  $750-1500\text{ cm}^{-1}$ . Aspectele caracteristice se datoresc vibrațiilor de valență ale legăturilor C—C, de schelet, și vibrațiilor de deformare ale legăturilor C—H din grupele metil și metilen. În afară de acestia apar vibrațiile legăturii C—H de la atomul de carbon terțiar. Cele trei moduri de vibrație ale acestei legături sînt redate în fig. III.2 (p. 189). *Vibrația de valență*  $>\text{C—H}$  este, în general, greu de identificat. Se atribuie acestei vibrații o bandă foarte slabă în jurul frecvenței de  $2890\text{ cm}^{-1}$  [19]. *Vibrațiile de deformare* (fig. III.2, b și c) ale legăturii  $>\text{C—H}$  sînt dublu degenerate în molecule simetrice (de exemplu în izobutan), dînd loc unei singure absorbții la aproximativ  $1335\text{ cm}^{-1}$ . În cazul moleculelor cu structuri mai puțin simetrice pot avea loc dedublări ale benzii între  $1330$  și  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Această regiune fiind în imediata vecinătate a regiunii vibrației de deformare a grupeii  $\text{CH}_3$  (v. p. 199), identificarea absorbției grupeii C—H terțiar este, în general, foarte dificilă.

\* \* \*

Au fost studiate mai sistematic hidrocarburile ramificate avînd una sau două grupe metil legate de același atom de carbon, fie marginal, fie în interiorul catenei [18, 19]. Cîteva structuri reprezentative sînt redate în continuare:



Deși atribuirea este încă a tuturor frecvențelor, mai ales a celor de schelet, nu este unanim acceptată [48], sînt indicate anumite benzi care pot servi la identificarea diferitelor tipuri de ramificații.



a. Izoaleani cu grupa *terț*-butil  $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{R}$ . Grupa *terț*-butil se comportă



simetric și, prin simetria sa ternară, exclude posibilitatea izomeriei de

rotație. Izomerii de configurație observați la hidrocarburi ramificate care conțin grupa *terț*-butil provin de la radicalul  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$  de aceeași grupă.

Primul termen al seriei izoalcanilor cu grupa *terț*-butil este neopentanul ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) sau 2,2-dimetil-propanul. Deși atribuțiile vibrațiilor neopentanului și neopentanului deuterat [48] nu sînt cu totul concludente, acest fapt nu a prezentat un impediment în stabilirea unor frecvențe caracteristice pentru grupa *terț*-butil.

Fixarea mai multor grupe  $\text{CH}_3$  de același atom de carbon nu provoacă o scindare caracteristică a benzii vibrației de deformare simetrică a grupei metil, care în alcanii normali apare la  $1380 \text{ cm}^{-1}$ . În neopentan și *terț*-butil apar două benzi, ambele frecvență medie este de  $1250 \text{ cm}^{-1}$  și  $1210 \text{ cm}^{-1}$ .

O deosebită importanță practică pentru identificarea compuşilor cu două benzi intense în infraroșu (și  $\text{R} = \text{H}$ ) la  $\text{prox} \approx 1250$  și  $1210 \text{ cm}^{-1}$ . Aceste benzi provin cu siguranță din scindarea benzii caracteristice de  $1380 \text{ cm}^{-1}$  din neopentan, interpretată în ca vibrația de deformare simetrică a grupă plan a grupei *terț*-butil [48] (tabela III.5).

Tabela III.5

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în izoalcani cu grupa *terț*-butil  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{R}$  [48]

Hidrocarbura	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ sau $\text{CH}_3\text{r}$			$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
2, 2-Dimetil-butan	1252 $\ell$	1217 $\ell$	928 $m$		711 s
2, 2-Dimetil-pentan	1250	1209	926		711
2, 2-Dimetil-hexan	1250	1202	932		
2, 2, 3-Trimetil-butan	1252	1212	927		686
2, 2, 3-Trimetil-pentan	1241	1218	928		716
2, 2-Dimetil-3-etil-pentan	1218	1218	919		729

$\ell$  la stare lichidă;  $\ell$  = intens,  $m$  = medie,  $s$  = slab

Trebuie să se remarce că banda de la  $1250 \text{ cm}^{-1}$  rămîne constantă la modificarea radicalului R. Banda de la  $1210 \text{ cm}^{-1}$  prezintă variații; în general, frecvența ei scade pe măsură ce masa radicalului R crește. La compușii cu radicalul R ramificat, scăderea frecvenței este mai puțin pronunțată atunci cînd ramificarea este în apropierea grupei *terț*-butil. Intensitatea relativă a celor două benzi este strîns dependentă de structura moleculei în vecinătatea grupei *terț*-butil. În general, intensitatea benzii de la  $1250 \text{ cm}^{-1}$  este mai mare; dacă radicalul R este însă ramificat în apropierea grupei *terț*-butil, banda de la  $1250 \text{ cm}^{-1}$  este mai puțin intensă decît cea de la  $1210 \text{ cm}^{-1}$ . O bandă de intensitate slabă care apare la circa  $930 \text{ cm}^{-1}$  nu poate folosi pentru identificare deoarece în această regiune absorb cu intensități comparabile și alți alcani.

b. Izoalcani cu grupa izopropil  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{R}$ . Izobutanul este primul termen al seriei ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ). Molecula de izobutan a făcut obiectul multor



studii [18]. Spre deosebire de grupa *terț*-butil, grupa izopropil nu este simetrică și, de aceea, chiar în cazul cel mai simplu al 2-metil-butanului, în soluție apar izomeri de conformație. În acești izomeri, însăși grupa izopropil contribuie la complicarea spectrului.

Ca și grupa *terț*-butil, prezența grupei izopropil determină o scindare a benzii vibrației de deformare simetrică a grupei metil. Componenta de frecvență înaltă a dubletului apare la  $1380-1385\text{ cm}^{-1}$ , iar cea de frecvență joasă, la  $1366-1372\text{ cm}^{-1}$ . Banda de la aproximativ  $1370\text{ cm}^{-1}$  este utilă pentru identificarea grupei, chiar dacă cealaltă componentă a dubletului de la aproximativ  $1380\text{ cm}^{-1}$  este acoperită de absorbția altor grupe metil din moleculă.

De mare importanță pentru identificarea grupei este și banda cu frecvență mai joasă de la aproximativ  $1170\text{ cm}^{-1}$  (tabela III.6). Această bandă medie sau intensă în infraroșu este sensibilă la modificarea structurii restului hidrocarbonat R; ea corespunde desigur absorbției de la  $1170\text{ cm}^{-1}$  din spectrul izobutanului. Banda cu intensitate variabilă de la aproximativ  $955\text{ cm}^{-1}$  și banda intensă de la  $920\text{ cm}^{-1}$ , care apar în compușii cu grupe izopropil, au valoarea limitată pentru caracterizarea acestei grupe, deoarece la aceleași frecvențe absorb și compușii cu grupe *terț*-butil, cum și numeroși alți alcani.

Tabela III.6

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în izoaleuni cu grupa izopropil  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{R}$  [48]

Hidrocarbura		$\nu\text{C}-\text{C}$ sau $\text{CH}_3\text{r}$		$\nu\text{C}-\text{C}$
2-Metil-butan	1176	1149	926	974
2-Metil-pentan	1172	1117	920	816
2-Metil-hexan	1171	1115	918	822
2-Metil-octan	1171	1144	919	821
2,3-Dimetil-butan		1153	921	
* În soluție de $\text{CCl}_4$ .				

Izobutanul ca toată grupa izopropil prezintă benziile descrise la grupa izopropil. În compușii de exemplu la 2,3-dimetil-butan, se remarcă prezența izomerilor de conformație [18].

c) Izocant cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei

c) Izocant cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei

conținând structura C, analogă grupei *terț*-butil.

Banda vibrației de deformare simetrică a grupei  $\text{CH}_3$  prezintă o scindare caracteristică într-un dublet la  $1384$  și  $1367\text{ cm}^{-1}$ .

Compușii cu astfel de structură au două benzi intense la circa  $1210\text{ cm}^{-1}$  și  $1190\text{ cm}^{-1}$  — ultima are frecvența constantă și fiind cea mai intensă în această

regiune poate servi pentru recunoaşterea structurilor cu atom de carbon cuaternar (tabela III.7).

O bandă care apare în regiunea  $1000 - 1010 \text{ cm}^{-1}$  este deosebit de intensă în structuri cu atom de carbon cuaternar care conţin şi al rest etc. Spectrul

Tabela III.7

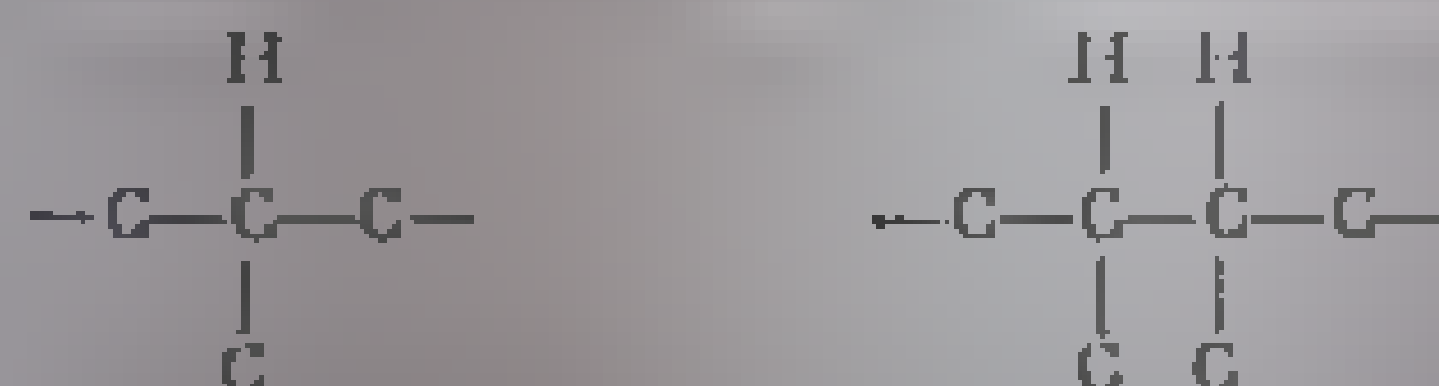
Freevenţe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în izoaleani cu atomi de carbon cuaternar în interiorul catenei<sup>1</sup> [48]

Hydrocarbura	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ sau $\text{CH}_2$			$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
3,3-Dimetil-pentan	1217	1192	1000	—
3,3-Dimetil-hexan	1212	1189	1006	—
2,3,3-Trimetil-pentan	1211	1188	1005	—
3-Etil-3-metil-pentan	1232	1179	1016	—

<sup>1</sup> În stare lichidă.

din regiunea de frecvenţă joasă (sub  $900 \text{ cm}^{-1}$ ) este mult prea complicat pentru a folosi direct la identificări [48].

d. **Izoaleani cu atomi de carbon terţiar în interiorul catenei.** Aceşti compuşi conţin în molecula lor unitatea  $\text{C}_4$  comună grupei izopropil:



Interpretarea spectrelor prin compararea acestor două tipuri de compuşi este dificilă din cauza interacţiunilor care au loc prin cuplarea vibraţiei acestei grupe cu vibraţiile restului moleculei şi din cauza izomeriei de conformaţie

Tabela III.8

Freevenţe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în izoaleani cu atomi de carbon terţiar în interiorul catenei<sup>1</sup> [48]

Hydrocarbura	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$ sau $\text{CH}_2$			$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
3-Metil-pentan	1155	1043	1015	—
3-Metil-hexan	1155	1032	1002	817
3-Metil-heptan	1155	—	1011	819
3-Metil-octan	1155	1049	1012	—
3-Etil-pentan	1155	1050	1005	835
3-Etil-hexan	1155	1043	1011	821
2,3-Dimetil-butan	1129	1066	921	—
2,3-Dimetil-hexan	1127	1075	919	756
3,1-Dimetil-hexan <sup>2</sup>	1122	1071	—	736
4,5-Dimetil-octan	1124	1077	910	—

<sup>1</sup> În stare lichidă.

<sup>2</sup> Absorbe şi la  $1160 \text{ cm}^{-1}$ .

care complică spectrele determinate în soluţie sau în stare lichidă [2]. În tabela III.8 sînt redată cîteva benzi caracteristice care apar în spectrele acestor compuşi [48].

Grupa  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$  în catene ramificate de 3,3-dimetil-alcani de tipul  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{R}$  prezintă dubletul vibrației de deformare al grupei metil din alcanii cu un atom de carbon cuaternar în interiorul catenei la  $1384\text{ cm}^{-1}$  și  $1367\text{ cm}^{-1}$  [48].

### 3. Hidrocarburi saturate ciclice

Hidrocarburile saturate ciclice (cicloalcanii sau cicloparafinele monociclice) conțin inele formate din  $n \geq 3$  grupe metilen. Compușii bi- și policiclici cu inele condensate pot fi considerați formal ca derivați din compușii monociclici prin unirea a doi sau mai mulți atomi de carbon din ciclu, prin punți.

La cicloalcani, în afara vibrațiilor de valență și de deformare ale legăturilor  $\text{C}-\text{H}$ , se pune problema existenței unor vibrații  $\text{C}-\text{C}$  de schelet care ar putea constitui originea unor absorbții caracteristice inelelor de diferite mărimi. Natura diferită a legăturilor covalente în aceste inele, alături de o serie de factori sterici, constituie elementele cele mai importante în determinarea frecvențelor specifice cicloalcanilor. Între ciclurile tensionate de trei și patru atomi de carbon, cu legături anormale, și ciclurile mai mari, netensionate, există diferențe de comportare esențiale. Din aceste motive, în cele ce urmează se vor trata separat cicloalcanii cu inele netensionate și cicloalcanii cu inele mici, tensionate ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ). Ciclurile cu inele medii  $\text{C}_5-\text{C}_{11}$  prezintă unele particularități datorite vecinătății spațiale a grupelor  $\text{CH}_2$  impusă de geometria moleculei. Spectrele cicloalcanilor cu inele mari, peste 12 atomi de carbon, sînt asemănătoare cu ale alcanilor normali. Compușii bi- și policiclici prezintă unele proprietăți deosebite și vor fi descriși, de asemenea, separat.

#### a. Cicloalcani cu inele netensionate

În cicloalcanii netensionați, atomii de carbon nu suferă abateri importante de la hibridizarea  $sp^3$  specifică alcanilor normali. Factorii esențiali care determină modificări de frecvențe sînt de ordin steric.

a. **Vibrații de valență  $\text{C}-\text{H}$ .** În cicloalcanii cu inele normale de cinci și șase atomi de carbon, vibrațiile de valență ale grupelor  $\text{CH}_2$  au practic aceleași frecvențe ca în hidrocarburile saturate aciclice.

Vibrația de valență simetrică a grupelor metilen din ciclohexan are o frecvență de  $2851\text{ cm}^{-1}$ , iar vibrația asimetrică,  $2927\text{ cm}^{-1}$  [50]. În ciclo-pentan, banda  $\nu_{\text{CH}_2}$  asim. are o frecvență mai înaltă ( $2967\text{ cm}^{-1}$ ), în timp ce banda vibrației simetrice apare mai aproape de poziția normală ( $2878\text{ cm}^{-1}$ ). În aceeași regiune, o serie de benzi secundare completează tabloul caracteristic al fiecărei hidrocarburi. Astfel, spectrul ciclopentanului conține o

bandă slabă la  $2933\text{ cm}^{-1}$ , atribuită unei vibrații cu amplitudă mică de forfecare a grupeii metilen [51]. În lichid, ciclohexanul și ciclohexanolul prezintă o serie de absorbții de intensitate slabă, de  $2900$  și  $2800\text{ cm}^{-1}$  [51-52]. În fig. III.18 este redată regiunea  $2500-3000\text{ cm}^{-1}$  din spectrele infraroșii ale cicloalcanilor cu 5, 6 și 8 atomi de carbon.

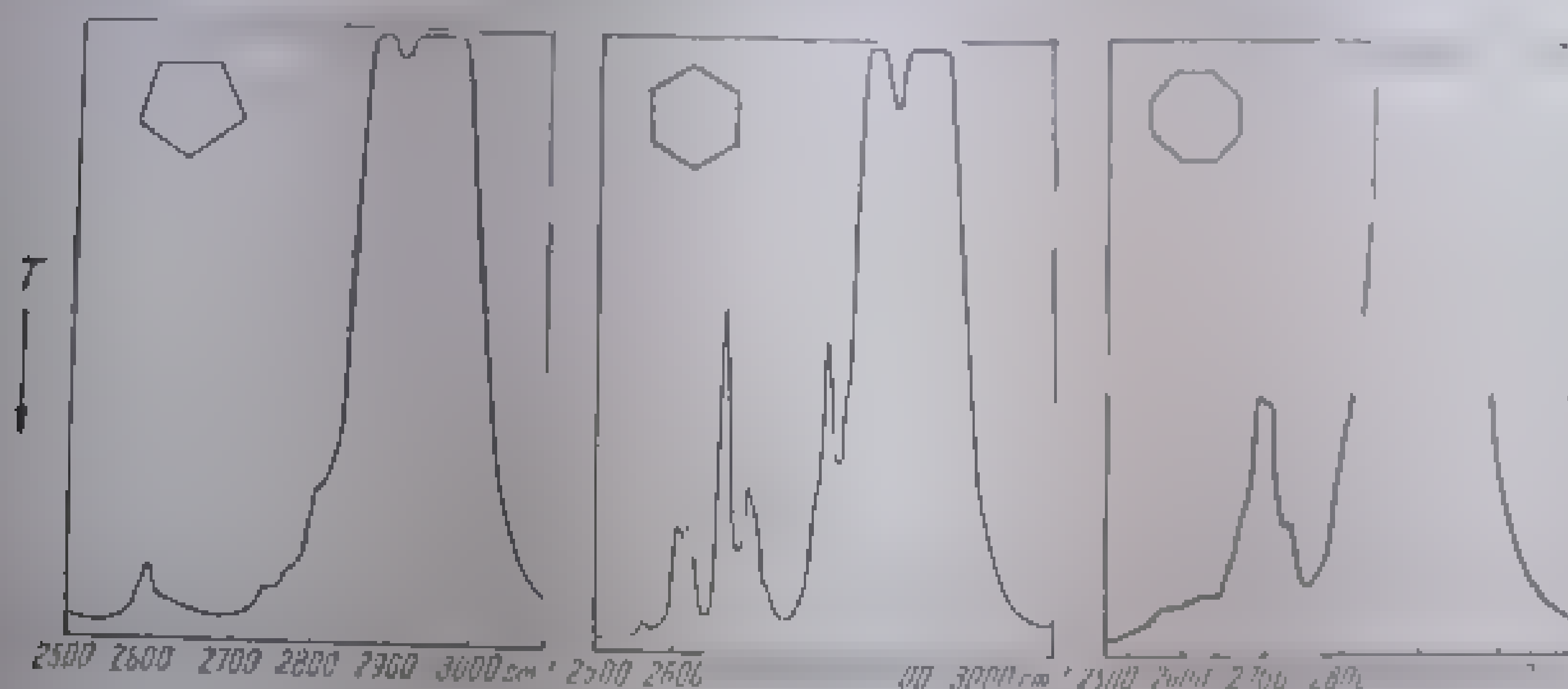


Fig. III.18. Spectrele infraroșii ale unor cicloalcani în regiunea  $2500-3000\text{ cm}^{-1}$  (benzi de combinație și fundamentale CH).

În alchil-ciclopentan, banda  $\nu\text{CH}_2$  asim se suprapune cu banda  $\nu\text{CH}_3$  asim. din catenele substituente. Benzile de la  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  au servit la determinări cantitative de cicloalcani în amestec cu alcani normali [53, 54].

În ciclurile medii se manifestă interacțiuni transanulare [55-57]. De exemplu, în ciclodecanol, atomii de hidrogen orientați înspre interiorul inelului se apropie unii de alții la o distanță de aproximativ  $1,8\text{ Å}$  [55, 57]; frecvența de vibrație a legăturilor C—H respective se ridică la  $2991\text{ cm}^{-1}$ . În ciclurile cu 12 atomi de carbon, în care distanța transanulară H—H este de  $2\text{ Å}$ , nu se mai observă modificarea frecvenței legăturilor C—H.

Ciclurile mari pot fi considerate ca două catene de alcani normali cu configurație *trans-zig-zag*, unite la cele două capete. Ca și alte proprietăți fizice și chimice, spectrele acestor cicloalcani sînt asemănătoare cu ale alcanilor normali.

**b. Vibrații de deformare C—H.** Dintre modurile de vibrație ale grupeii  $\text{CH}_2$ , cea mai caracteristică este vibrația de forfecare; absorbția are loc în aceeași regiune, nu prea aglomerată, în care absorb și alcanii normali (fig. III.19).

În ciclohexan și ciclopentan, frecvența acestei vibrații este puțin mai joasă față de alcanii luați ca etalon ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ). Astfel, ciclohexanul are o singură bandă la  $1450\text{ cm}^{-1}$ , iar ciclopentanul, la  $1455\text{ cm}^{-1}$ . Această scădere a frecvenței face ca în alchil-cicloalcanii respectivi, banda vibrației de forfecare a grupeii  $\text{CH}_2$  din ciclu să apară distinct față de banda de la  $1460\text{ cm}^{-1}$  a vibrației de deformare asimetrică a grupeii  $\text{CH}_3$  din catene. În metil-ciclohexan, banda  $\delta\text{CH}_2$  are frecvența de  $1452\text{ cm}^{-1}$ , iar banda  $\delta\text{CH}_3$  asim are frecvența de  $1466\text{ cm}^{-1}$ .

În etil-ciclohexan, vibrația grupeii  $\text{CH}_2$  din catenă nu poate fi identificată; în timp ce banda  $\delta\text{CH}_2$  din ciclu rămâne la  $1452\text{ cm}^{-1}$ , banda de la  $1464\text{ cm}^{-1}$  cuprinde atât absorbțiile  $\delta\text{CH}_2$  cât și  $\delta\text{CH}_3$  suprapuse.

În compuși cu structuri mai complicate, de tipul hidrocarburilor steroidale, aspectul spectrului din regiunea  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  este mai complex. Se pot

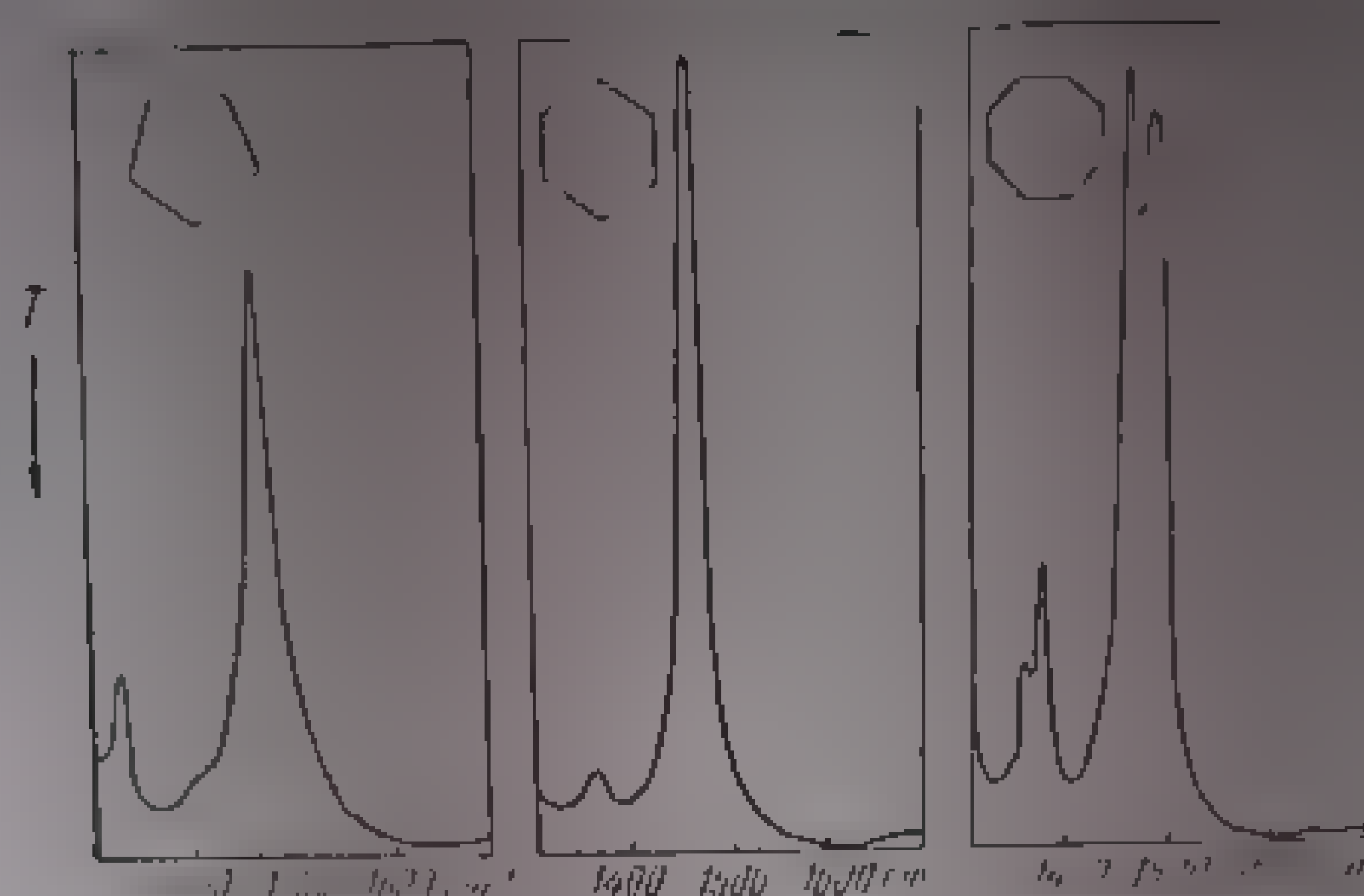


Fig. III.19. Spectrele infraroșii ale unor cicloalcani în regiunea vibrațiilor de deformare C—H

distinge însă, în multe cazuri, benzile caracteristice ale diferitelor tipuri de deformare ale grupelor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  existente în cicluri sau în catene laterale [51].

Tabela III.9

Frecvența vibrațiilor de deformare  $\delta\text{CH}_2$  în cicloalcani [58]

Hydrocarbon	Numărul fotocelilor de lucru	$\delta\text{CH}_2$ , $\text{cm}^{-1}$		$\Delta_{max}$ , $\text{cm}^{-1}$
Ciclopropan	3	1459	—	—
Ciclohexan	6	1450	—	—
Cicloheptan	7	1461	1453	11
Ciclooctan	8	1477	1470	1150 27
Ciclononan	9	1485	1469	1144 13
Decalin	10	1483	1451	1445 33
Indan	11	1476	1447	23
Cicloundecan	12	1481	1447	14 14
Cicloduodecan	13	1463	1446	17
Ciclotridecan	14	1460	1449	11
Ciclotetradecan	15	1461	1448	13
Cicloheptadecan	17	1460	1450	— 10

La cicloalcanii cu inele medii și mari apar, în această regiune, două sau trei benzi, în funcție de mărimea melului cicloalcanic (v. tabela III.9). Diferența dintre maxime ( $\Delta_{max}$ ) este de  $10\text{--}43\text{ cm}^{-1}$ .

Multiplicarea benzilor  $\delta\text{CH}_2$  la unii cicloalcani a fost atribuită unor efecte conformaționale. Prin dispoziția lor spațială pot exista, într-adevăr, mai multe tipuri vibraționale de grupe metilen. În ciclopentan și ciclohexan, toate grupele  $\text{CH}_2$  sînt echivalente, deoarece toate au o simetrie efectivă echivalentă. În spectrele infraroșii ale acestor cicloalcani apar cît o singură bandă corespunzătoare vibrației  $\delta\text{CH}_2$ . La unele molecule, și chiar, dacă  $\text{CH}_2$  pot fi astfel dispuse în spațiu, înec pozițiile lor relative sînt unele fie echivalente. Unele pot fi mai depărtate între ele, iar altele mai apropiate, interacțiunea vibrațională a acestora din urmă dă, în schimb, o singură frecvență de deformare. În spectrele cicloalcanilor cu mai multe benzile s-au înregistrat, într-adevăr, cîte două sau trei absorbții în regiunea 1445–1487  $\text{cm}^{-1}$ . Pe baza acestor observații s-a propus următoarea regulă [58]: o moleculă cu  $n$  benzi  $\delta\text{CH}_2$  distincte, posedă cel puțin  $n$  tipuri de grupe  $\text{CH}_2$ ; diferențierea acestora se datorește unor efecte de vecinătate.

c. **Vibrații de inel.** Într-un număr mare de lucrări publicate se menționează prezența constantă a unei absorbții în regiunea 680–1260  $\text{cm}^{-1}$  a spectrelor compușilor care conțin inele cicloalcanice de diferite mărimi. Aceste absorbții au fost atribuite unor vibrații caracteristice de inel.

Astfel, la ciclopentan și la compuși cu inel ciclopentanic s-au atribuit acestor vibrații benzile de la 900  $\text{cm}^{-1}$  [59] sau 930 și 977  $\text{cm}^{-1}$  [60, 61]. Banda de la 950  $\text{cm}^{-1}$  din spectrul ciclopentanului a fost atribuită vibrației de valență C—C [62].

Pentru ciclohexanii substituiți sînt indicate benzile de la 860–890  $\text{cm}^{-1}$  [51, 59, 61, 63] sau 952–1000  $\text{cm}^{-1}$  și 1000–1055  $\text{cm}^{-1}$  [60].

În cicloheptan se atribuie vibrației de inel absorbția de la 960  $\text{cm}^{-1}$  [64], iar în ciclooctan, cea de la 703  $\text{cm}^{-1}$  [61].

O examinare critică a absorbției cicloalcanilor în această regiune indică, însă, că nu există corelații precise între benzile menționate și mărimea ciclurilor [65] (v. și „Cicloalcani tensionați”).

d. **Conformația cicloalcanilor.** În configurația clasică a unui cicloalcan pot exista mai multe așezări spațiale a atomilor datorită rotației restrinse care poate avea loc în jurul legăturilor simple C—C din ciclu. Izomerii rezultați (*izomeri conformaționali* sau de *conformație*) constituie fiecare o specie moleculară în sine [66]. Fiind sisteme dinamice cu posibilități conformaționale finite, cicloalcanii adoptă, în condiții normale, formele care corespund valorilor minime ale curbelor de potențial. Deoarece bariera de potențial dintre diferiții izomeri conformaționali este mică, la temperatura normală are loc, cu multă ușurință, interconversiunea conformațiilor posibile pînă la stabilirea unui echilibru. Proporția de izomeri la echilibru depinde de temperatură. În multe cazuri există numai un singur conformer deoarece ceilalți sînt relativ nestabili din punct de vedere energetic. O metodă adecvată pentru a determina omogenitatea sau eterogenitatea conformațională constă în studiul spectrelor la diferite temperaturi.

În cazul în care sistemul conține, în concentrații apreciabile, două sau mai multe conformații în echilibru dinamic, ele pot fi identificate cu ajutorul spectrelor infraroșii (v. mai departe „Ciclopentanul”). Majoritatea cicloalcanilor fundamentali au fost studiați din acest punct de vedere. Rezultatele



obținute pe această cale au o precizie comparabilă cu datele obținute prin celelalte metode fizice (difracție electronică, raze X, rezonanță magnetică nucleară).

1. *Ciclopentanul*. Conformarea ciclopentanului a fost cercetată printr-un număr mare de metode fizice. Configurația clasică de pentagon planar se încadrează în clasa de simetrie  $D_{5h}$ . În acest model, cele cinci grupe  $CH_2$  ar trebui să se afle în poziții eclipsate. Spectrele vibraționale (infraroșu și Raman) ale ciclopentanului nu corespund întocmai acestui model (fig. III.20).

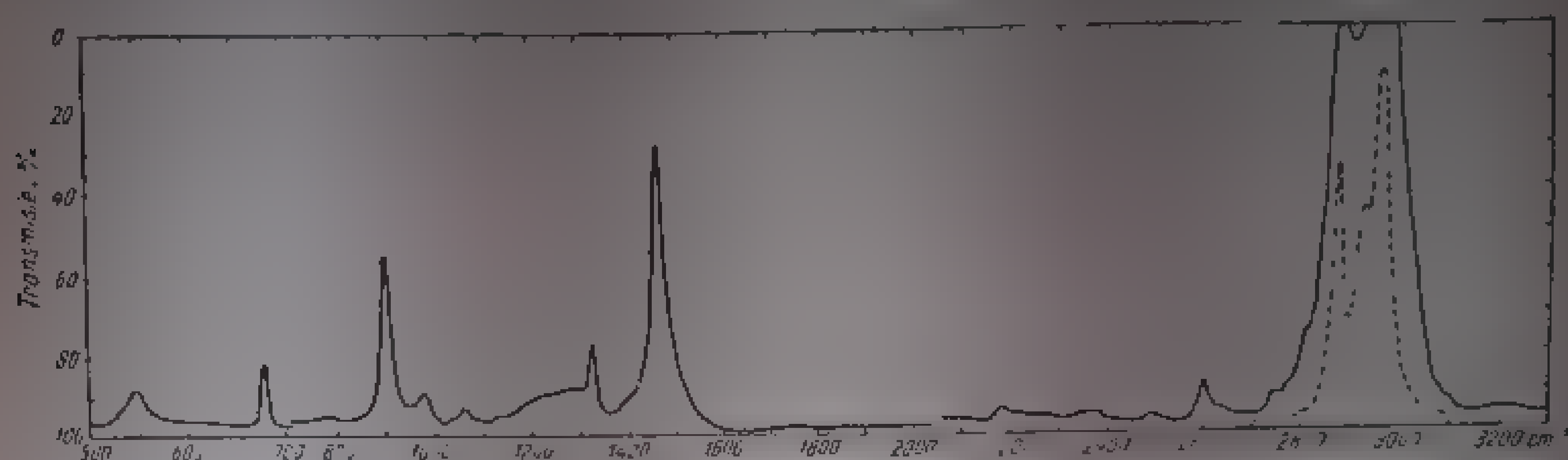


Fig. III. 20 Spectrul infraroșu al ciclopentanului:  
linia continuă — film lichid; linia întreruptă — soluție diluată în  $CCl_4$ .

Între frecvențele calculate pe baza modelului planar  $D_{5h}$  (tabela III.10) și cele obținute experimental (tabela III.11) există diferențe mai ales în regiunea vibrațiilor C—C de schelet [62].

Tabela III.10

Frecvențe de vibrație calculate pentru ciclopentan în simetria  $D_{5h}$  [62]

	Activ în IR diferită de schelet			Activ în R		Activ în IR		Inactiv		
	$A_1'$	$E_1'$	$E_2''$	$A_2''$	$E_1'$	$A_2'$	$A_1''$	$E_2''$		
Valori calculate	1450	1452	—	—	1449	—	—	—		
Valori experimentale	—	—	1368	—	—	—	1295	1327		
Valori calculate	—	1207	—	—	1248	1231	—	—		
Valori experimentale	—	—	1005	896	—	—	—	1020		
Valori calculate	831	1049	—	—	951	—	—	—		
Valori experimentale	—	—	—	—	—	—	—	—		
Deform. C—C—C	—	513	—	—	—	—	—	—		

Necorecordanța între valorile experimentale și cele calculate pentru simetria  $D_{5h}$  este explicată printr-un model de pentagon regulat, neplanar, în care unul din atomi de carbon deviat din planul celorlalți patru atomi [67]. Spectrul infraroșu corespunde mai curând unui amestec de mai mulți izomeri de conformație cu stabilitate relativ egală, rezultați din torsionarea grupelor  $CH_2$  în jurul legăturii C—C. În ansamblu rezultă modelul de pentagon neplanar cu un atom de carbon deviat alternativ cu 0,2 Å din planul celorlalți patru atomi.

2. *Ciclohexanul*. Prin metoda difracției electronice [68] s-a stabilit că, în condiții normale, ciclohexanul există în conformația scaun (1) (fig.

Tabela III.11

Frecvențe observate și calculate în ciclohexan

Tipul vibrațiilor	$\nu$ observ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ calc. $D_{3d}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\delta\text{CH}_2$	1462	1449
$\delta\text{CH}_2$	1376	125
	1317	
$\delta\text{CH}_2$	1256	
$\gamma\text{CH}_2$	950	896
	892	
$\nu\text{C}-\text{C}$	950	951
	82	
	79	
Deform. $\text{C}-\hat{\text{C}}-\text{C}$	616	
	517	

III. 21) cu simetrie  $D_{3d}$ . Datele difracției electronice nu exclude însă o contribuție minoră a formei baie, mai puțin simetrică (?) (fig. III.21).

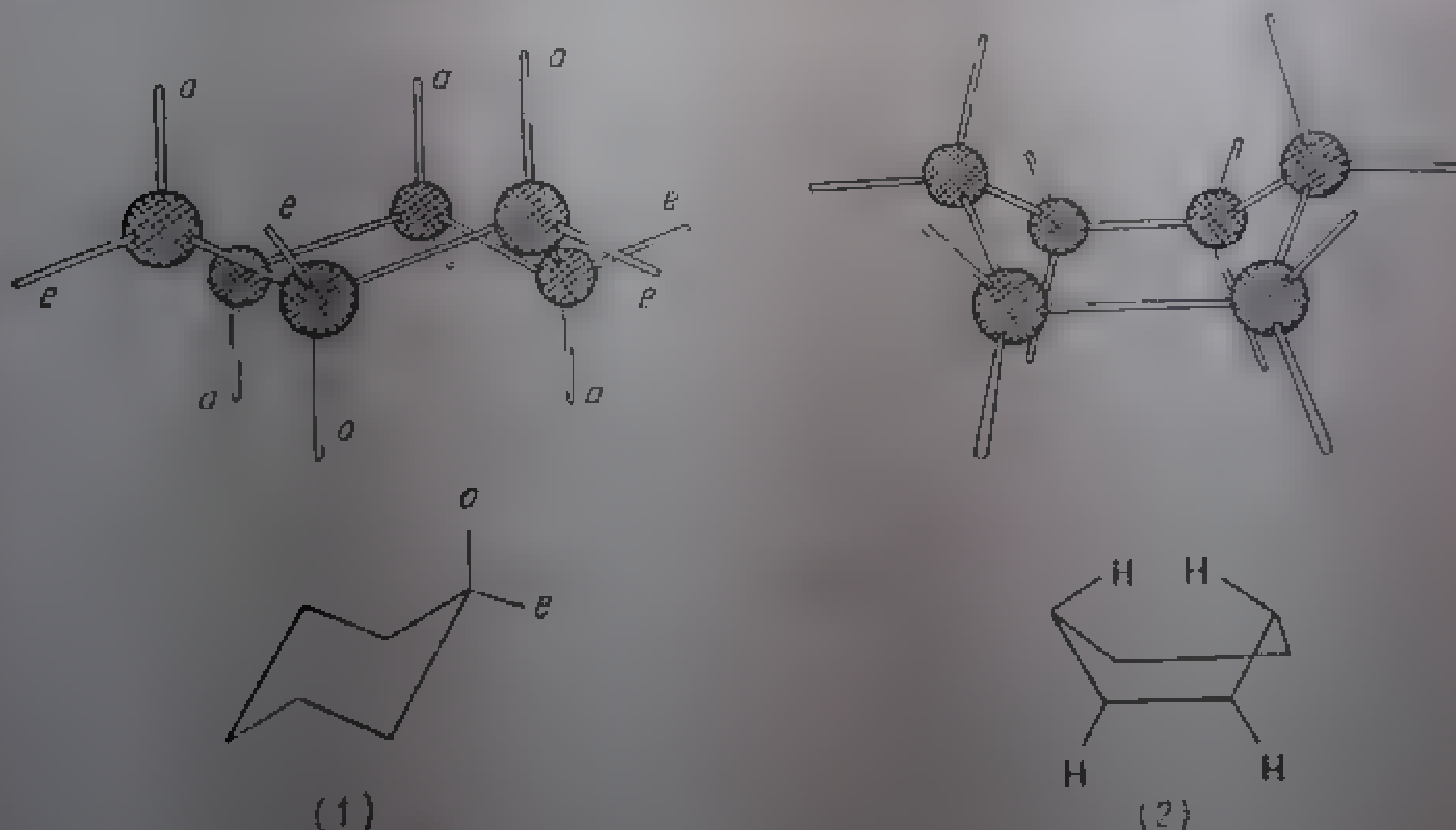


Fig. III. 21. Conformările ciclohexanului  
a - legături axiale; e - legături ecuatoriale.

În conformația scaun, mai săracă în energie, deci mai stabilă, toate grupele  $\text{CH}_2$  au conformații intercalate. Spectrul Raman [69] corespunde modelului  $D_{3d}$ , dar la creșterea temperaturii nu se exclude un echilibru dinamic între cele două forme (1) și (2) [70]. Modurile de vibrație ale melului ciclohexanic în forma scaun (simetrie  $D_{3d}$ ) sunt redată în fig. III.22 [71, 72];

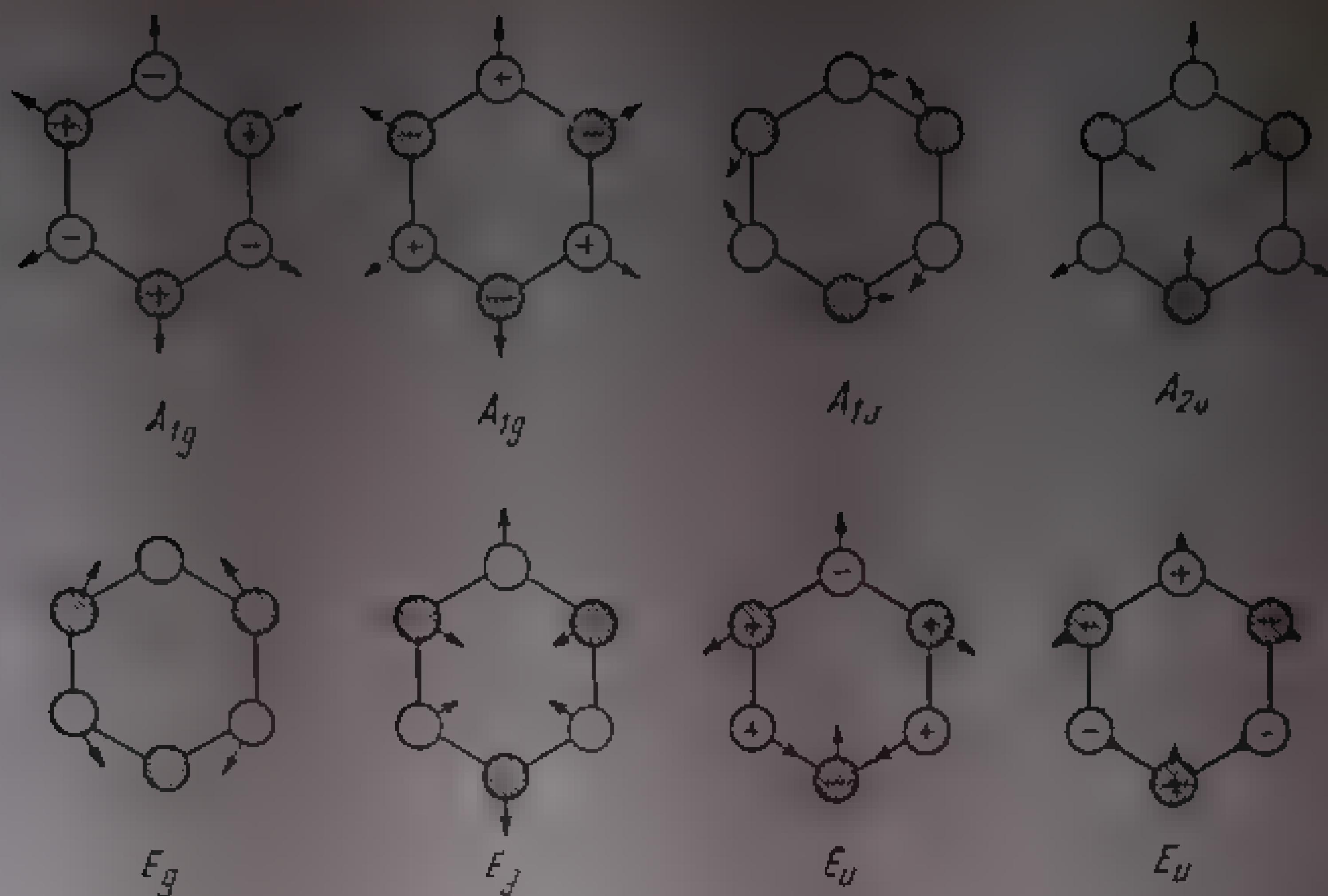


Fig. III. 22. Modurile de vibrație ale melului ciclohexanic în forma scaun (simetrie  $D_{3d}$ ). Atomii aflați deasupra planului figurii sînt reprezentați prin cercuri hașurate, iar cei aflați dedesubt, prin cercuri albe. Pentru fiecare mod degenerat este redată numai una din cele două vibrații componente [72].

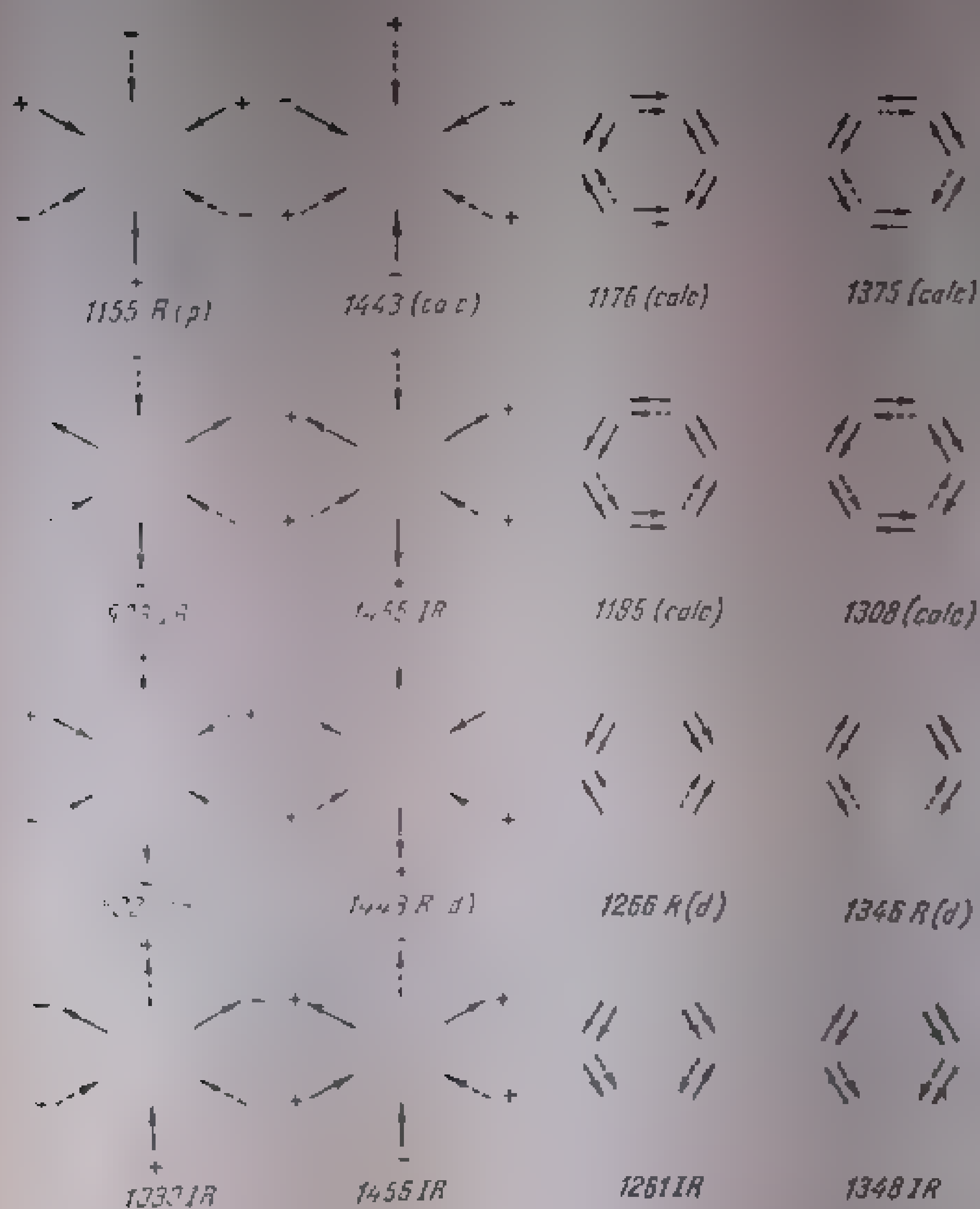


Fig. III. 23. Modurile de deformare C—H din ciclohexan, forma scaun (simetrie  $D_{3d}$ ). Simbolurile periferice reprezintă mișcările atomilor de hidrogen ecuatoriali, iar cele interioare mișcările atomilor de hidrogen axiali. Săgețile continue interioare reprezintă mișcările atomilor de hidrogen deasupra planului figurii, iar săgețile punctate, cele ale atomilor de hidrogen aflați dedesubtul acestui plan. Numerele arată frecvențe în  $\text{cm}^{-1}$ . R = activ în Raman; p = polarizat, d = depolarizat; IR = activ în infraroșu.

coordonatele și numerotarea au fost adaptate după datele stabilite pentru ciclul de șase atomi [73]. Vibrațiile de deformare ale ciclohexanului sînt redată în fig. III.23. În conformația scaun, șase din cele 12 legături C-H sînt aproximativ paralele cu axa de simetrie trigonală a moleculei (legături

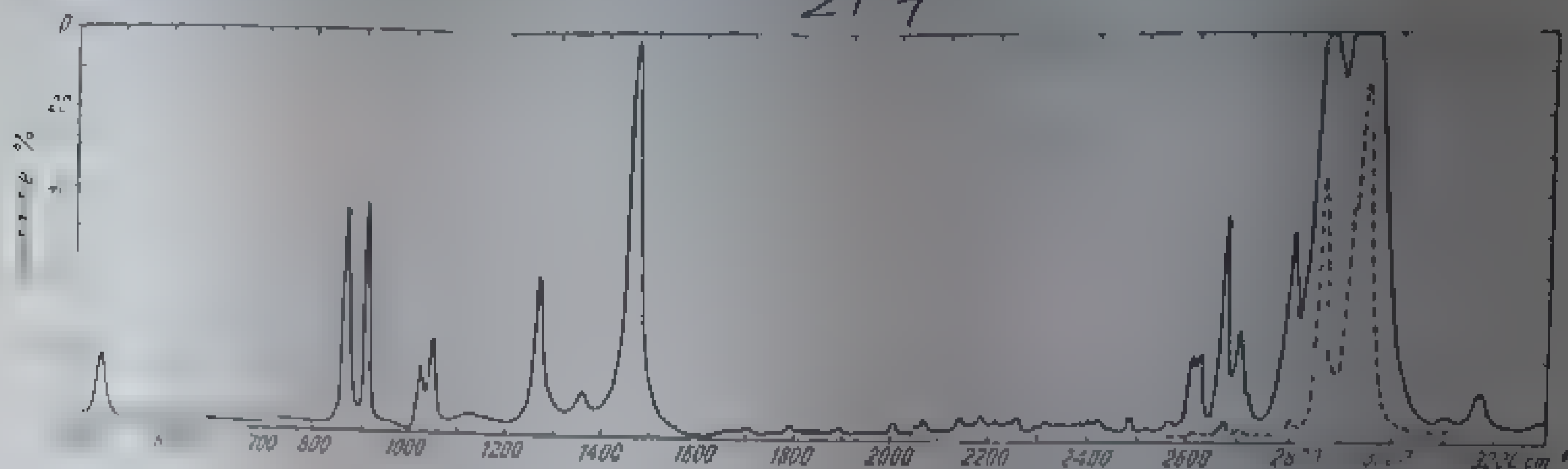


Fig. III. 24. Spectrul infraroșu al ciclohexanului.

axiale sau polare). Celelalte șase legături au o orientare aproximativ paralelă cu planul orizontal al inelului, constituind *legăturile ecuatoriale*. În spectrele de vibrație, cele două tipuri de legături C-H din ciclohexan nu pot fi puse în evidență, dînd loc unei singure absorbții la  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

În tabela III.12 sînt redată atribuțiile benzilor observate în spectrul infraroșu al ciclohexanului din fig. III.24 [70, 72, 74—76].

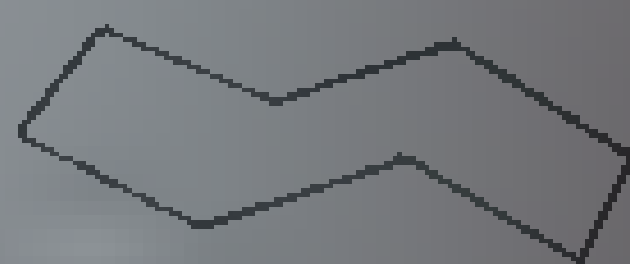
În compușii monosubstituiți ai ciclohexanului, substituentul poate să ocupe fie o poziție axială, fie una ecuatorială. Conformațiile cu substituenții ecuatoriali sînt favorizate din punct de vedere energetic. La unii alchil-ciclohexani s-a putut pune în evidență prin spectrul infraroșu eterogenitatea conformațională [70].

Orientarea axială sau ecuatorială a substituenților poate fi pusă clar în evidență la unii compuși substituiți cu atomi sau grupe funcționale polare, ca: derivați halogenați, halogeno-cetone și alcooli (v. acolo).

3. *Ciclooctanul*. Pentru ciclul saturat de opt atomi s-au propus trei conformații: (3), (4) și (5) [57, 77—79]:



(3)



(4)



(5)

Dintre acestea sînt mai probabile conformațiile (3) și (5). Pe baza numărului constant de benzi observate în spectrele infraroșii ale ciclooctanului,

Tabela III.12

Atribuțiile benzilor din spectrul infraroșu al ciclohexanului [72]

Frecvența, $\text{cm}^{-1}$	Tipul vibrației
322	Deform. C-C
861	$\nu\text{C}-\text{C}$
903	$\gamma\text{CH}_2^r$
1030	$\gamma\text{CH}_2^r$
1261	$\delta\text{CH}_2^{de}$
1348	$\delta\text{CH}_2^t$
1456	$\delta\text{CH}_2$
2851	$\nu\text{CH}_2$ sim
2927	$\nu\text{CH}_2$ asim

la diferite temperaturi [77, 78], s-a admis existența unei singure conformații preponderente. În conformația *coroană* (3) există trei tipuri de grupe  $\text{CH}_2$ , diferențiate prin efecte de vecinătate, iar în conformațiile (4) și (5), două asemenea tipuri. Deoarece spectrul infraroșu al ciclooctanului (fig. III.25) conține trei benzi  $\delta \text{CH}_2$ , la 1477, 1470 și 1450  $\text{cm}^{-1}$  [8], s-a acceptat, ca cea mai probabilă, conformația *coroană* (3).

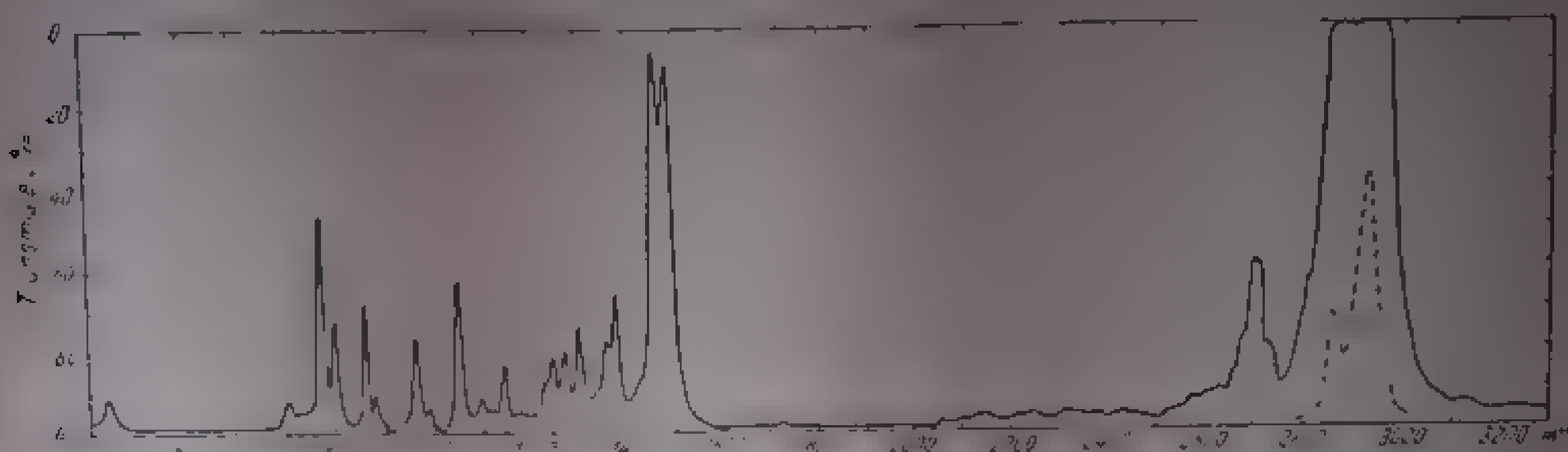
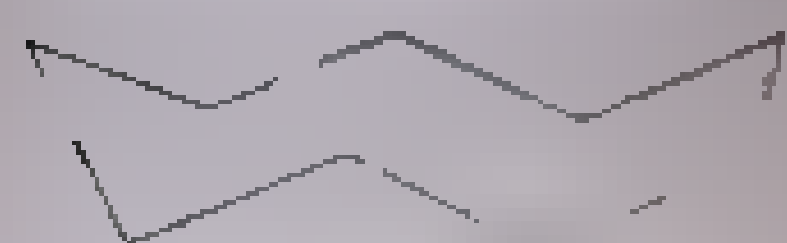


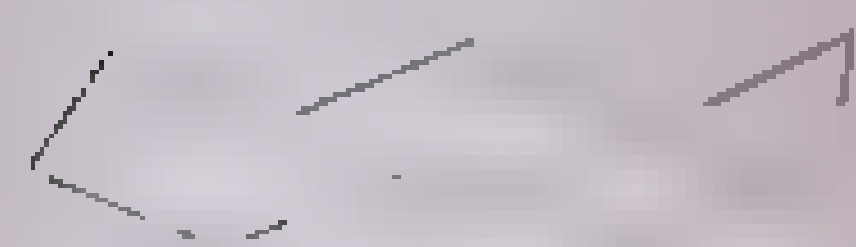
Fig. III. 25. Spectrul infraroșu al ciclooctanului.

Ușurința cu care au loc reacțiile transanulare pledează în favoarea acestei conformații.

1. *Ciclononanul*. Pentru molecula de ciclononan s-au propus mai multe modele geometrice [80, 81] dintre care cele cu simetrie  $C_1$  sau  $C_2$  ar trebui să aibă cinci tipuri de grupe  $\text{CH}_2$ , iar cel cu simetrie  $C_3$  (6), trei tipuri. Spectrul infraroșu al ciclononanului, care prezintă trei benzi  $\delta \text{CH}_2$  la 1487, 1469 și 1144  $\text{cm}^{-1}$  [58], constituie un argument puternic în favoarea conformației (6) aparținând grupei punctuale  $C_3$ .



2. *Ciclodecanul*. Problema conformației ciclului de zece atomi a fost mult discutată în legătură cu reactivitatea mășorată a grupei carbonil din ciclodecanonă [57]. Fără a exclude alte conformații posibile, modelele moleculare cu simetrie  $C_{2h}$  sau  $C_{2v}$  par mai probabile, deoarece corespund proprietăților acestui sistem [80]. Formula (7), conținând trei tipuri de grupe  $\text{CH}_2$ , este susținută de datele obținute în infraroșu (trei benzi  $\delta \text{CH}_2$  la 1483, 1454 și 1445  $\text{cm}^{-1}$ ) [58] și este în concordanță cu rezultatele analizei roentgenografice [82]. În ciclodecanol, interacțiune transanulară a grupelor metilen provoacă o creștere a tensiunii  $\text{C}-\text{H}$  în vecinătatea  $\delta \text{CH}_2$ , fapt care duce la apariția benzii de absorbție corespunzătoare la 2991  $\text{cm}^{-1}$  [52].



3. *Ciclododecanul*. Primul cicloalken căruia i s-a determinat structura definitivă, rezultând X este ciclododecanul (83); spectrul infraroșu (două benzi  $\delta \text{CH}_2$  la 1470 și 1447  $\text{cm}^{-1}$ ) confirmă existența celor două tipuri de grupe metilen posibile în formația cu simetrie  $D_{2d}$  [58]. Această conformație explică și proprietățile grupei carbonil din ciclododecanonă, care poate adopta o poziție steric degajată [57].

7. *Cicluri mari.* Ciclurile mai mari de înălțare  $(C_{12}$  până la  $C_{18})$  sunt considerate ca rezultat al unirii a două catene paralele de alcani normali cu configurație *trans zig zag*. Distanța de 1,15 Å între catene (determinată prin raze X) corespunde distanței dintre catenele unui cristal de alcan normal. În spectrele ciclurilor cu inele de 12 până la 17 atomi de carbon, două benzi  $\delta CH_2$  între 1460—1463 și 1446—1450  $cm^{-1}$  [58]. Distanța dintre maximele acestor benzi (v. tabela III.9) est. cu efiva  $cm^{-1}$  mai mare în ciclurile cu număr par, decât în cele cu număr impar de atomi de carbon.

### b. Cicloalcani cu inele tensionate

În cicloalcanii cu inele normale, modelul a arătat că valoarea de la orientarea tetraedrică normală este neglijabilă. În acest model, legăturile chimice se formează conform planului întrepătrunderii maxime a orbitalilor, păstrându-se, ca și în alcanii normali, hibridizarea  $sp^3$  a atomilor de carbon.

În cicloalcanii cu inele mici ( $C_3$ ,  $C_4$ ), devierea celor doi orbitali ai atomilor de carbon care iau parte la formarea unei legături din ciclu (până la 100° în triunghi echilateral în ciclopropan și 90° în pătrat în ciclobutan) ar provoca tensiuni interne considerabile; deși mărit, conținutul în energie al acestor molecule nu corespunde unor astfel de modele. S-a demonstrat că o aranjare mai favorabilă din punct de vedere energetic rezultă dacă se admite că cei doi orbitali ai legăturii C—C sînt astfel dirijați încît formează un unghi  $\theta$  cu dreapta care unește atomii respectivi de carbon [84]. Valoarea calculată a unghiului  $\theta$  este de 22° în ciclopropan și de 9° în ciclobutan. O astfel de orientare impune o abatere de la principiul întrepătrunderii maxime a orbitalilor dar, prin micșorarea tensiunii interne, conferă o mai mare stabilitate sistemului. Legăturile astfel formate sînt de un tip special; ele pot fi considerate oarecum curbe (legături tip „banană”; fig. III.26 și fig. III.27).

În acest model [84], orbitalii nu mai păstrează hibridizarea tetraedrică în care raportul componentelor  $s/p$  este 1/3. Legăturile C—C capătă un caracter  $p$  mai pronunțat, iar legăturile C—H, un caracter  $s$  mai pronunțat. De exemplu, caracterul  $s$  al legăturilor C—H din ciclopropan a fost evaluat la 32%; el scade în ciclobutan la 27% [85].

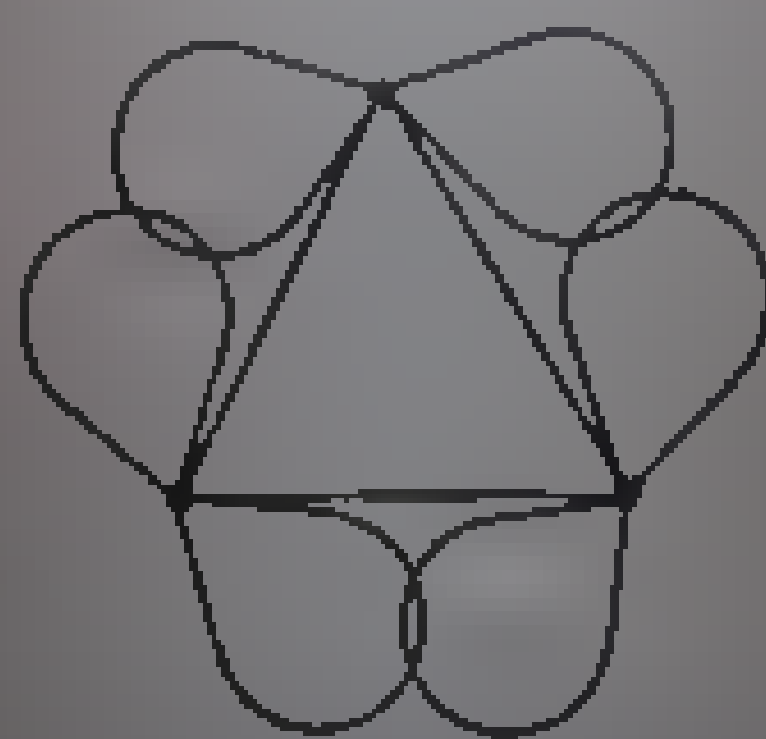


Fig. III. 26. Orbitalii legăturilor C—C din ciclopropan

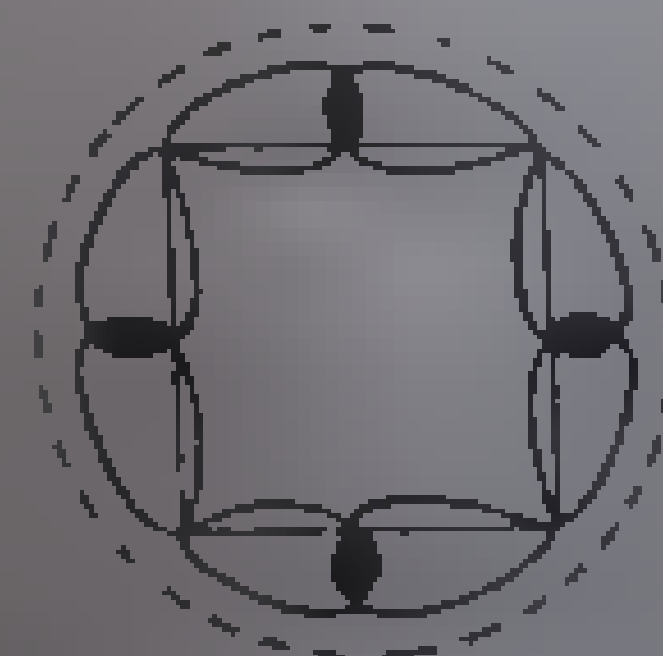


Fig. III. 27. Orbitalii legăturilor C—C din ciclobutan [105]

Mărirea proporției componente  $s$  în orbitalul hibrid al legăturii C—H provoacă implicit creșterea constantei de forță și, o dată cu aceasta, creșterea frecvenței de vibrație. Astfel, în ciclopropan, frecvența  $\nu_{CH}$  depășește 3000  $cm^{-1}$  atîngînd valorile întîlnite la vibrația legăturilor C—H în care atomul de carbon are o hibridizare  $sp^2$  (alechene, hidrocarburi aromatice).



a. **Ciclopropanul.** Conform datelor obținute prin difracție electronică [86], în modelul corespunzător structurii ciclopropanului, cei trei atomi de carbon ocupă vîrfurile unui triunghi echilateral, iar legăturile C—H sînt cuprinse în planele mediane, perpendiculare pe planul triunghiului. Un astfel de sistem aparține grupei punctuale  $D_{3h}$  [87]. Rezultatul calculului modurilor normale de vibrație corespunzătoare ciclopropanului cu simetria  $D_{3h}$  concordă cu datele experimentale obținute în infraroșu în fază lichidă și vapori [85—88]. În stare cristalină (sistem ortorombic, simetrie  $C_{2v}$  sau  $D_{2h}$ ), moleculele sînt situate într-o rețea cu simetrie  $C_s$  [89].

Din cele 21 moduri normale de vibrație ale ciclopropanului (cu simetrie  $D_{3h}$ ), 14 sînt dublu degenerate; rezultă deci 14 frecvențe distincte [89]. Distribuția modurilor de vibrație în cadrul reprezentărilor ireductibile ( $\Gamma$ ) ale simetriei  $D_{3h}$  este următoarea:

$$\Gamma = 3A'_1 + 1A''_1 + 1A'_2 + 2A''_2 + 4E' + 3E''$$

Frecvențele fundamentale corespunzătoare acestui model sînt redată în tabela III.13.

Tabela III.13

Frecvențele ( $\text{cm}^{-1}$ ) modurilor fundamentale de vibrație din ciclopropan [89]

Modul de vibrație	Specie	Tipul	Vapori		Lichid		Cristal
			R	IR	R	IR	IR
$\nu_1$	$A'_1$	$\nu\text{C—H}$	3058	1a	3027	—	—
$\nu_2$	$A_1$	$\delta\text{CH}_2$	1154	1a	1153	1153	1154
$\nu_3$	$A'_2$	inel	1188	1a	1183	1191	1194
$\nu_4$	$A'_1$	$\delta\text{CH}_2$	1133 <sup>1</sup>	1a	1131	1129	1133
$\nu_5$	$A_2$	$\delta\text{CH}_2$	1a <sup>2</sup>	1a	—	—	1078
$\nu_6$	$A'_2$	$\nu\text{C—H}$	a	3101	—	3081	3073
$\nu_7$	$A'_2$	$\nu\text{CH}_2$	a	852	—	—	855
$\nu_8$	$E'$	$\nu\text{C—H}$	3030	3025	3099	3013	3001
$\nu_9$	$E'$	$\delta\text{CH}_2$	1142	1112	1134	1132	1421—1434
$\nu_{10}$	$E'$	Dilat. inel	—	1028	1023	1026	1027
$\nu_{11}$	$E'$	Deform. inel	—	—	—	—	—
$\nu_{12}$	$E'$	$\nu\text{C—H}$	866	860	866	865	865
$\nu_{13}$	$E'$	$\nu\text{C—H}$	3082	1a	3075	—	3073
$\nu_{14}$	$E'$	$\delta\text{CH}_2$	1188	1a	1178	1191	1200
$\nu_{15}$	$E'$	$\delta\text{CH}_2$	713	1a	711	711	719

<sup>1</sup> Valoarea calculată.  
<sup>2</sup> Valoarea calculată.

În infraroșu sînt active numai speciile  $A'_2$  și  $E'$ . Cele patru moduri de vibrație degenerate  $E'$  corespund vibrațiilor de valență C—H ( $\nu_8$ ), vibrațiilor de distorsiune ale grupelor  $\text{CH}_2$  ( $\nu_9$  și  $\nu_{11}$ ) și vibrației de deformare a inelului ( $\nu_{10}$ ). În spectralul vaporilor apar ramuri Q la 3025, 1142, 1028 și 860  $\text{cm}^{-1}$  [88, 90]. În spectrul ciclopropanului lichid apar benzi mai largi și mai puțin intense la 3013, 1132—1026 și 865  $\text{cm}^{-1}$ . În cristal, vibrațiile  $\nu_8$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\nu_{11}$  apar la 3001, 1027 și 865  $\text{cm}^{-1}$ , iar  $\nu_9$ , ca dublet, la 1434 și 1424  $\text{cm}^{-1}$ . Modurile  $A'_2$  corespund vibrației de valență C—H ( $\nu_6$ ) și de legănare în plan a

grupe  $\text{CH}_2$  ( $\nu_2$ ), apar la 3101 și 852  $\text{cm}^{-1}$  (vapori, rană,  $10^\circ$ ). În lichid,  $\nu_2$  apare mai intens la 3081, iar  $\nu_2$  este complet acoperit de vibrația  $\nu_{12}$ . În cristalin,  $\nu_2$  apare la 3073, iar  $\nu_2$  la 855  $\text{cm}^{-1}$ .

b. **Compuși cu inel ciclopropanic.** Pentru caracterizarea compuşilor cu inel ciclopropanic au fost intens studiate două regiuni: 2900—3100 și 800—1100  $\text{cm}^{-1}$ .

**Regiunea 2900—3100  $\text{cm}^{-1}$**  corespunde vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H din ciclu. După cum s-a arătat, datorită caracterului mai pronunțat al acestor legături, frecvența vibrației alinice este mai înaltă decât cea a legăturilor C—H ale atomilor de carbon cu hibridizare  $sp^2$  (termeni și substituți). Frecvența înaltă se încadrează într-o serie de proporții de escordate ale ciclului ciclopropanului.

Precizarea poziției benzilor de absorbție din această regiune a fost limitată de puterea de rezoluție a aparatelor utilizate [91]. În determinări cu prisme de clorură de sodiu, banda ciclopropanului apare ca un amăr pe banda vibrației  $\nu\text{CH}$  saturat; numai prin utilizarea prismelor de fluorură de litiu s-a asigurat rezolvarea completă a benzilor. În cazul amestecurilor sau al compuşilor ciclopropanici substituiți cu grupe testur de sau romatice trebuie să se țină seama de suprapunerile care pot avea loc la vibrațiile legăturilor C—H. Datorită frecvențelor sale înalte ( $\nu\text{CH}_2$  sim — 3020  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CH}_2$  asim — 3085  $\text{cm}^{-1}$ ), grupa metilen din ciclopropan se distinge ușor de grupa metilen a celorlalți alcani [92].

La un număr mare de derivați monosubstituiți ai ciclopropanului [92] s-a observat o bandă între 2990 și 3030  $\text{cm}^{-1}$ , pe lângă o altă bandă la 3072—3099  $\text{cm}^{-1}$  [50]. Valoarea acestor absorbții pentru identificarea ciclului de trei atomi în derivați ciclopropanului conținând unitatea  $\text{CHR}$  sau  $\text{CH}_2$  este nesigură [93]. Din cercetarea absorbțiilor din regiunea 2900—3100  $\text{cm}^{-1}$  la un număr mare de compuși cu inel ciclopropanic în care unul pînă la toți atomii de hidrogen au fost substituiți cu grupe funcționale diferite sau în care inelul ciclopropanic a fost inclus într-un sistem condensat, rezultă că numai 19% din compuși absorb între 3030 și 3050  $\text{cm}^{-1}$  [94]. Poziția benzilor este atât de mult influențată de caracterul substituenților încît, în aceste cazuri, regiunea respectivă nu poate oferi informații concludente asupra prezenței unui inel ciclopropanic.

În unii fitosteroli apare o bandă la 3030  $\text{cm}^{-1}$ ; această absorbție a fost atribuită vibrației de valență a legăturii C—H dintr-un inel ciclopropanic condensat. Banda care apare între 3024 și 3058  $\text{cm}^{-1}$  a fost considerată drept caracteristică pentru identificarea sterolilor și triterpenoidelor care au o grupă  $\text{CH}_2$  la inelul de trei atomi din moleculă; în felul acesta se pot deosebi între ei compușii substituiți la unul, doi sau la toți cei trei atomi de carbon [95].

**Regiunea 800—1100  $\text{cm}^{-1}$ ,** pentru caracterizarea în infraroșu a inelului ciclopropanic, cuprinde două intervale din această regiune (790—860 și 1000—1020  $\text{cm}^{-1}$ ), corespunzătoare absorbțiilor ciclopropanului de la 860  $\text{cm}^{-1}$  (vibrații de deformație C—H) și 1026  $\text{cm}^{-1}$  (vibrație de deformație a inelului). 1,1,3-Trimetil- și 1,2-dimetil-3-etilciclopropanul absorb la 866 și 1026  $\text{cm}^{-1}$  [96]. Într-o serie de hidrocarburi cu inel ciclopropanic [97] nu

s-a putut identifica banda de la  $866\text{ cm}^{-1}$ ; în schimb s-au obținut benzi între  $1000$  și  $1020\text{ cm}^{-1}$ . Într-un număr de 31 ciclopropani substituiți s-au găsit în mod constant benzi între  $1017$  și  $1025\text{ cm}^{-1}$  care au fost corelate cu prezența ciclului de trei atomi de carbon [98, 50]. Deși prezența unei benzi la  $1020\text{ cm}^{-1}$  este confirmată în spectrele multor derivați ciclopropaniei cu grupe funcționale diferite, unii autori consideră mai potrivită, pentru identificarea ciclului de trei atomi, regiunea  $3000\text{ cm}^{-1}$  [92]. De exemplu se arată că din 42 compuși cu mel ciclopropanic, 81% au benzi la  $1000-1035\text{ cm}^{-1}$ , și 17% la  $850-870\text{ cm}^{-1}$  [91].

Posibilitatea utilizării benzilor din regiunea  $800-1100\text{ cm}^{-1}$  pentru identificarea melului ciclopropanic a fost discutată de mai mulți autori [93, 91]. Deși benzile menționate sînt prezente în spectrele multor compuși cu mel ciclopropanic, faptul că peste 50% din compuși organici cu structuri foarte variate prezintă benzi în această regiune face ca valoarea diagnostică a acestor absorbții să fie nesigură.

c. **Ciclobutanul.** Considerînd ciclobutanul ca un sistem dinamic cu posibilități conformaționale finite, se pot lua în discuție trei conformații:  $D_{4h}$ , planară (fig. III.28, a),  $D_{2d}$ , neplanară (fig. III.28, b) și  $D_{2d}$  planară (fig. III.28, c) [99, 100, 105]. Planaritatea ciclului în conformația de echilibru este sugerată de tensiunea legăturilor C—C; pe de altă parte, însă, forțele de torsionare în jurul legăturilor C—C și respingerea  $C_1-C_3$  transanulară [101] tind să stabilească o conformație neplanară ( $D_{2d}$ ).

Frecvențele, simetriile și activitatea modurilor fundamentale de vibrație ale ciclobutanului în cele două grupe de simetrie probabile sînt redată în

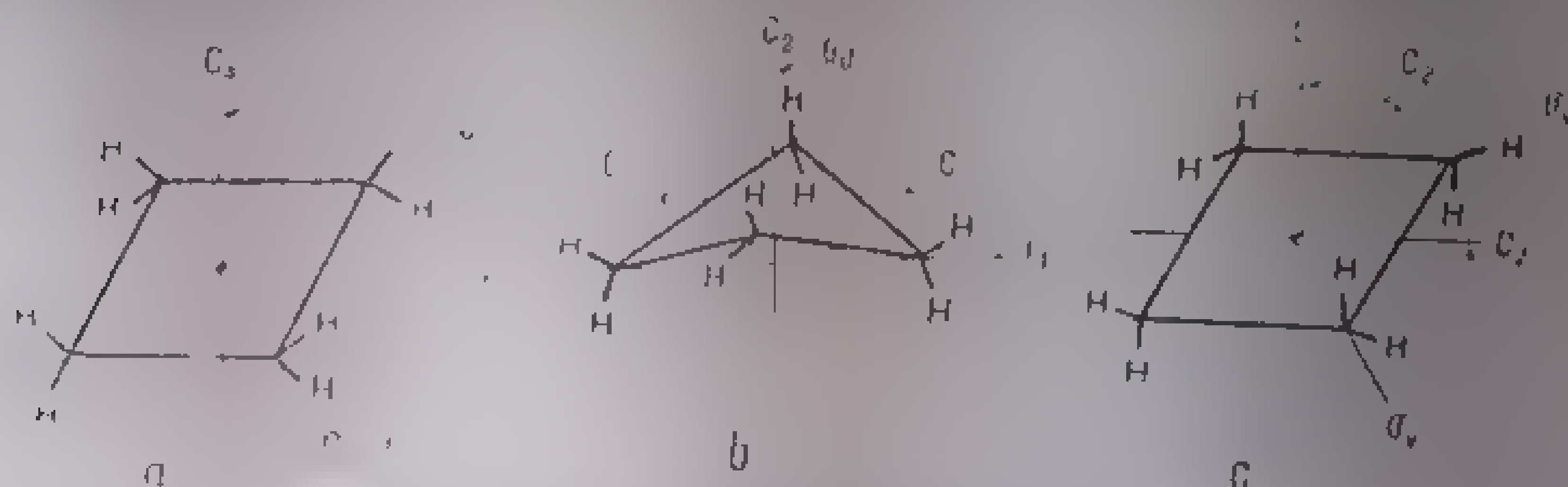


Fig. III.28. Conformațiile structurale ale moleculei de ciclobutan: a)  $D_{4h}$  planar, b)  $D_{2d}$  neplanar, c)  $D_{2d}$  planar.

tabela III.14. Pentru o, care din aceste clase, spectrul de difuziune (Raman) trebuie să fie foarte diferit de spectrul infraroșu.

În specia  $D_{4h}$  există șase vibrații fundamentale active în infraroșu, 11 în Raman (se aplică regula excluziunii mutuale) și șase inactive, atât în Raman cât și în infraroșu. În specia  $D_{2d}$  sînt active în infraroșu și Raman (coincidente) 12 moduri de vibrație, nouă sînt active numai în Raman și două sînt inactive atât în Raman cât și în infraroșu.

Datorită faptului că numărul de benzi intense observate este aproape egal de cel calculat pentru specia  $D_{4h}$ , prima ipoteză spectrospectroscopică are la structura ciclobutanului prevedea configurația planară<sup>1</sup> și simetrică<sup>2</sup> format de cei patru atomi de carbon [99].

Ulterior, prin difracție electronică s-a arătat că în cicllobutan există o înclinare a pereților laterali față de planul central care înseamnă un unghi diedru de 20°, făcând astfel ca structura să fie neplanară.

Tabela III.14

Specțiile și activitatea vibrațiilor fundamentale în ciclobutan

Tipul vibrației	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Specie	Activitate	Tipul vibrației	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Specie	Activitate
		$D_{4h}$	$D_{2d}$			$D_{4h}$	$D_{2d}$
$\nu_{CH}$	2870	$A_g$	$A_1$	$\nu_{CH}$	2870	$A_g$	$A_1$
$\delta_{CH_2}$	1111	$A_{1g}$	$A_1$	$\delta_{CH_2}$	1111	$A_{1g}$	$A_1$
$\nu_{CC}$	1063	$A_{1g}$	$A_1$	$\nu_{CH}$	2921	$B_{1g}$	$A_1$
$\nu_{CH}$	2921	$B_{1g}$	$A_1$	$\gamma_{CH_2}$	878	$B_1$	$A_1$
$\gamma_{CH_2}$	878	$B_1$	$A_1$	Deform. inel	1145 <sup>1</sup>	$B_1$	$A_1$
Deform. inel	1145 <sup>1</sup>	$B_1$	$A_1$	$\delta_{CH_2}$	1299	$A_{1g}$	$A_1$
$\delta_{CH_2}$	1299	$A_{1g}$	$A_1$	$\delta_{CH_2}$	1101(1150)	$B_{1g}$	$A_1$
$\delta_{CH_2}$	1101(1150)	$B_{1g}$	$A_1$	$\delta_{CH_2}$	1286	$B_{1g}$	$A_1$
$\delta_{CH_2}$	1286	$B_{1g}$	$A_1$	$\nu_{CH}$	928	$B_{1g}$	$A_1$
$\nu_{CH}$	928	$B_{1g}$	$A_1$	$\delta_{CH_2}$	1118(1155)	$A_1$	$A_1$
$\delta_{CH_2}$	1118(1155)	$A_1$	$A_1$	$\nu_{CH}$	2981	$B_{2g}$	$A_1$
$\nu_{CH}$	2981	$B_{2g}$	$A_1$	$\delta_{CH_2}$	1453(1420)	$L$	$E$
$\delta_{CH_2}$	1453(1420)	$L$	$E$	$\delta_{CH_2}$	1261	$L$	$E$
$\delta_{CH_2}$	1261	$L$	$E$	Deform. inel	625	$L$	$E$
Deform. inel	625	$L$	$E$				

<sup>1</sup> În afara planului pentru  $D_{4h}$ ; măsurările de entropie nu corespund valorii date.

<sup>2</sup> În plan pentru  $D_{4h}$ . Între paranteză se dau valori calculate.

ciclu neplanar, static, cu simetrie  $D_{2d}$  sau de un ciclu dinamic, cu simetrie  $D_{4h}$ , în care se desfășoară o mișcare foarte accentuată de deformare în afara planului [102]. Studiindu-se și ciclobutanul deuterat, s-a stabilit că spectrele de vibrație se pot interpreta tot atât de bine pornind de la o simetrie  $D_{4h}$  cât și de la una  $D_{2d}$  [103].

Nepotrivirile existente între valorile măsurate ale entropiei [103] și cele calculate pe baza modelului planar au constituit punctul de plecare al unui studiu în care s-a încercat să se interpreteze spectrele Raman și infraroșii ale ciclobutanului ca manifestări ale unei molecule neplanare cu simetrie  $D_{2d}$  [100]. Dar nici această ipoteză nu a fost în întregime confirmată, deoarece

nu s-au putut identifica toate modurile de vibrație permise sau coincidențele care trebuiau să apară în urma pierderii centrului de simetrie (v. tabela III.15).

Tabela III.15

Frecvențe și atribuții în molecula de ciclobutan [100]

Infraroșu				Raman			Specia		Activitatea	
Gaz		Lichid								
Frec-vența cm <sup>-1</sup>	Inten- sitatea rela- tivă	Frec- vența cm <sup>-1</sup>	Inten- sitatea	Frec- vența cm <sup>-1</sup>	Inten- sitatea	Atribuția	D <sub>2d</sub>	D <sub>4h</sub>	D <sub>2d</sub>	D <sub>4h</sub>
611										
625	5	630	5	631 ± 5	0,5	Deform. incl	E	E	IR, R	IR
640										
740	2 <sup>1</sup>	750	3	750 ± 5	1	Deform. incl	B <sub>2</sub>	B <sub>2g</sub>	IR, R	R
758										
901	10	907	10			γCH <sub>2</sub> r	B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	IR, R	IR
				928 ± 1	8	νCC	B <sub>1</sub>	B <sub>1g</sub>	R	R
				1002,6	10	νCC	A <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	R	R
				1101 ± 5	0,5	δCH <sub>2</sub> t	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	ia	ia
		1147	1	1148 ± 5	2	δCH <sub>2</sub> t	B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	R	ia
1210	2 <sup>1</sup>	1220	2	1220 ± 1	5	δCH <sub>2</sub> t	E	E <sub>g</sub>	IR, R	R
1228	2									
1246										
1261	10	1263	10			δCH <sub>2</sub> u	E	E	IR, R	IR
1277										
1433										
1450				1444 ± 1		δCH <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>2g</sub>	IR, R	R
1471	10 <sup>2</sup>	1445	10							
1483										
1450				1444 ± 1	7	δCH <sub>2</sub>	E	E	IR, R	IR
				1444 ± 1		δCH <sub>2</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	R	R
				2870 ± 1	8	νCH	A <sub>1</sub>	A <sub>1g</sub>	R	R
2870	20					νCH	B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	IR, R	IR
				2921 ± 3	7	νCH	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	R	ia
				2960 ± 3	7	νCH	E	E <sub>g</sub>	IR, R	R
2961	1					νCH	F	E	IR, R	IR
				2981 ± 3	2	νCH	B <sub>2</sub>	B <sub>2g</sub>	IR, R	R

<sup>1</sup> Scade la creșterea temperaturii.

O bandă cu structură complexă, cu schimbări calitative la creșterea temperaturii ( $\theta = 459^\circ\text{K}$ ).

Întotși, trei coincidențe (630, 750 și 1220  $\text{cm}^{-1}$ ) care nu par a fi accidentale, dată fiind după părerea autorilor — posibilitatea existenței unui număr de molecule în care cei doi atomi de carbon se află în afara planului celorlalți doi atomi. Pe de altă parte, evoluția intensității anumitor benzi la diferite temperaturi pare să constituie un argument în plus pentru demonstrarea coexistenței celor două structuri. Într-adevăr, la creșterea temperaturii se observă diminuarea intensității unor benzi (v. tabela III.15) care au fost atribuite conformației  $D_{2d}$ . Cea mai evidentă modificare o prezintă banda de la 750  $\text{cm}^{-1}$  pentru care absorbția integrată la 459°K a fost evaluată la

$73 \pm 5\%$  din valoarea obținută la 299 K. Această comportare sugerează existența unui model în care curba energiei potențiale a conversiei ciclului are două minime (fig. III. 29). Bariera de potențial dintre acestea este suficient de joasă în timp ce în cazul alchilciclobutanului este suficient de înaltă pentru a împiedica trecerea la forma planară. Astfel, la temperaturi joase predomină formele  $D_{3h}$ . Benzile de la 750 și 1220  $\text{cm}^{-1}$  sprijină ipoteza preponderenței structurii  $D_{3h}$  în faza lichidă; la ridicarea temperaturii procentul formei planare crește repede, în detrimentul formelor neplanare [105].

**d. Compuși cu inel ciclobutanic.** Ca și în cazul celorlalți cicloalcani, vibrațiile care pot fi cel mai mult folosite la studiul compuşilor cu inel ciclobutanic sînt cele care se referă la grupele metilen. Vibrațiile  $\nu_{C-C}$  de inel sînt mai puțin caracteristice, atât din cauza intensității mici a benzilor corespunzătoare, cît și datorită faptului că sînt deseori inactive în infraroșu.

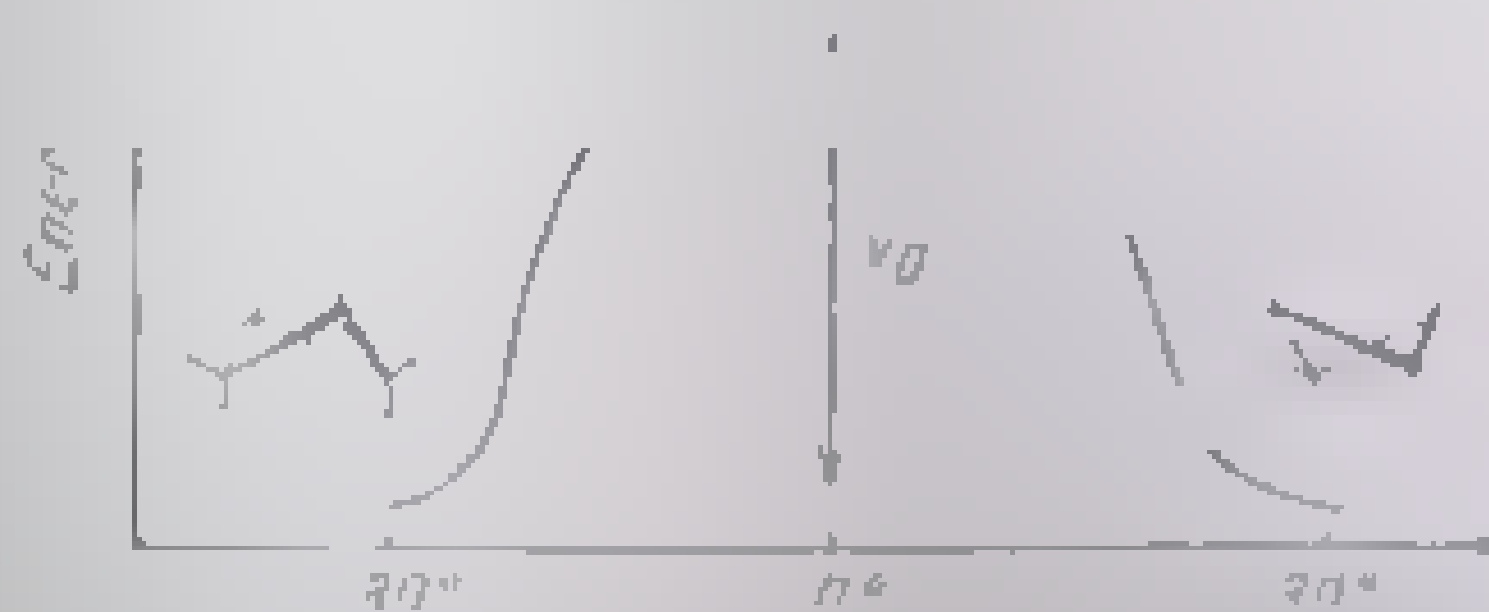


Fig. III. 29. Valoarea energiei potențiale în funcție de unghiul diedru la moleculele de ciclobutan [105].

**1. Vibrații de valență C-H.** În ciclobutan, vibrațiile de valență ale grupelor metilen sînt deplasate spre frecvențe mai înalte avînd valorile: 2896  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{CH_2}$  sim) și 2974  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{CH_2}$  as.m) [100, 65]. Deplasarea se explică prin caracterul anormal al legăturilor din această hidrocarbură, care constituie un sistem de tranziție între inelul tensionat de trei atomi și inelele lipsite de tensiuni [84, 105].

În inelele ciclobutanice substituite cu diferite grupe funcționale (halogen, carbonil, nitril etc.), frecvențele C-H se încadrează în aceste limite [50]; între 2900 și 2985  $\text{cm}^{-1}$  apar trei benzi care ocupă intervalele înguste de la 2980—2985, 2938—2954 și 2922—2925  $\text{cm}^{-1}$ , considerate caracteristice acestui sistem. La majoritatea compuşilor ciclobutanici substituiți mai apare o bandă între 2855 și 2874  $\text{cm}^{-1}$ ; în metil- și etil-ciclobutan, această absorbție a fost atribuită grupei  $CH_3$  sau  $C_2H_5$ ; ea nu poate fi însă explicată în același mod în amino- sau halogeno-derivați [50].

**2. Vibrații de deformare CH.** Vibrația de forfecare a grupelor  $CH_2$  din ciclobutan are o frecvență mai joasă (1414  $\text{cm}^{-1}$ ) [100] față de cea observată la ciclurile netensionate [58].

Vibrația de legănare în plan a grupei  $CH_2$  ( $\gamma_{CH_2}$ ), caracteristică hidrocarburilor saturate, constituie modul de vibrație cel mai mult studiat din clasa ciclobutanului. În spectrul capului de serie s-a atribuit acestei vibrații banda de la 901  $\text{cm}^{-1}$ , care ocupă o poziție deosebită față de absorbția corespunzătoare din ciclopropan (741  $\text{cm}^{-1}$ ) sau din alcanii normali

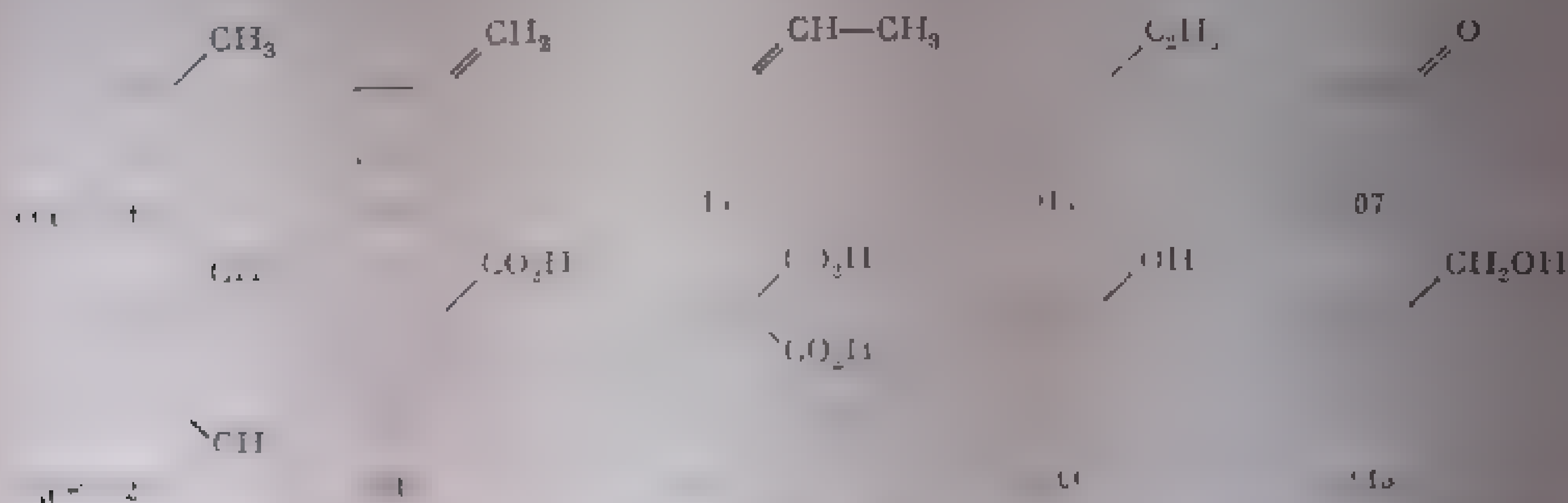


(720  $\text{cm}^{-1}$ ). Inactivă în spectrul Raman, vibrația produce, în infraroșu, o absorbție de intensitate medie [65, 99, 100].

Pentru caracterizarea inelului ciclobutanic (substituit) s-a propus observarea mai multor benzi între 800 și 1000  $\text{cm}^{-1}$ , precizându-se îndeosebi trei regiuni: 868–888  $\text{cm}^{-1}$  [106], 900–923  $\text{cm}^{-1}$  [97] și 960–1000  $\text{cm}^{-1}$  [60]. Pentru benzile de la 838–888 și 960–1000  $\text{cm}^{-1}$  nu s-au făcut atribuții exacte; banda care apare între 900 și 923  $\text{cm}^{-1}$  în spectrele monoalchil-ciclobutanilor a fost atribuită vibrației de legănare în plan a grupelor  $\text{CH}_2$  din inelul ciclobutanic [97]; deoarece această absorbție nu este remarcată în toți compușii cu inel de patru atomi [60, 106], valoarea sa de investigație este mică [65].

La o serie de derivați substituiți ai ciclobutanului (cu grupe  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ , halogen etc.), benzile cuprinse între 907 și 957  $\text{cm}^{-1}$  au fost atribuite unei vibrații caracteristice inelului ciclobutanic [61].

În urma unui studiu critic mai complex, bazat pe observațiile existente în literatura de specialitate și pe analiza unui bogat material referitor la compușii cu inel ciclobutanic substituit cu grupe funcționale variate, s-a constatat că orice substanță în care ciclul de patru atomi conține cel puțin o grupă  $\text{CH}_2$  nesubstituită, absoarbe între 900 și 950  $\text{cm}^{-1}$ ; banda apare în toate stările de agregare a compusului studiat și este atribuită vibrației de legănare în plan  $\gamma \text{CH}_2$  [65]. Mai jos se redau frecvențele observate la câțiva reprezentanți caracteristici:



Acum rămâne să vedem dacă în sămenșionul nostru este însă valabilă, deoarece în această regiune s-a întâlnit de asemenea foarte multe molecule organice în structura cărora nu există un ciclu format din patru atomi de carbon.

3. *Vibrații de inel.* Una dintre vibrațiile caracteristice ciclurilor de diferite dimensiuni este vibrația de inel, pe care ni s-a asemănată cu o mișcare de „respirație” a întregului ciclu: atomii de carbon se depărtează unul de altul, apoi se apropie unul de alții, într-o mișcare egal distribuită în întregul ansamblu al ciclului. Acest mod de vibrație are, în cazul compușilor ciclobutanici, frecvențe cuprinse între 900 și 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Banda este intensă în spectrul Raman (970  $\text{cm}^{-1}$ ), este activă în infraroșu numai în moleculele lipsite de centru de simetrie.

În concluzie, se poate afirma (ca și în cazul ciclurilor de 3, 5 și 6 atomi) că nu există o frecvență care să poată fi considerată absolut caracteristică pentru inelul de patru atomi și care să poată servi, singură, la identificarea acestui inel. Prezența în spectrul infraroșu a unei linii în regiunea 900-1000 cm<sup>-1</sup> poate folosi la confirmarea unei structuri ciclobutanice numai în cazul în care este susținută de argumente furnizate de alte regiuni ale spectrului și (sau) de alte metode de investigație [105].

### c. Compuși ciclici și polimeri cu patru

În sistemele netensionate, frecvențele vibraționale de valență  $\nu_{C-H}$  și  $\nu_{C-C}$  se încadrează în limitele normale, corespunzătoare alkanilor alcanice din care fac parte legăturile respective.

La sistemele tensionate se remarcă, însă, unele aspecte particulare. Ca și în cazul ciclurilor mari, atenuarea tensiunii depășește geometria moleculei are loc prin modificarea hibridizării atomilor de carbon. În consecință, valențele legăturilor înbegăsite în componență sau în valențe crescute față de normal, în timp ce vibrațiile legăturilor înbegăsite la componenți pe au frecvențe mai joase.

Modificarea hibridizării nu este aceeași la toți atomii sistemelor tensionate; s-a putut demonstra că ea se localizează la unii atomi mai solicitați.

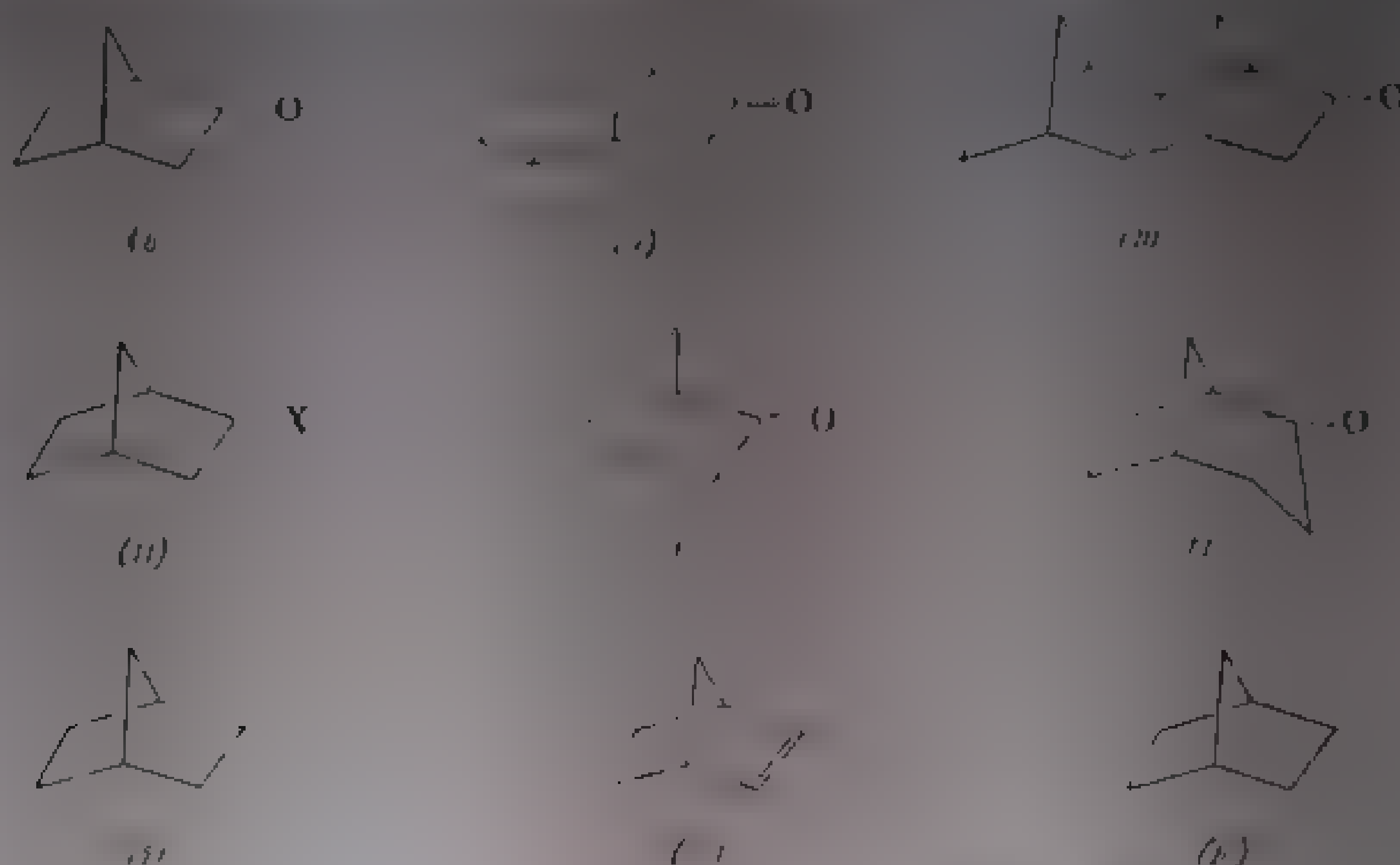
În infraroșu, cele mai importante variații se pot observa la vibrațiile de valență și de deformare ale grupelor  $CH_2$  și  $CH$  terțiar.

a. **Vibrațiile de valență ale grupei  $CH_2$ .** Frecvența vibrațiilor  $\nu_{CH_2}$  este cu atât mai mare, cu cât ciclul din care face parte grupa metilen este mai mic. În ciclurile de cinci atomi, frecvența este cu 10-40 cm<sup>-1</sup> mai mare decât în ciclurile de șase atomi. La compușii tensionați, benzile grupei  $CH_2$  apar la 2922 și 2982 cm<sup>-1</sup>, iar în compușii relativ netensionați vibrațiile respective au frecvențe de 2878 și 2950 cm<sup>-1</sup> [107]. Diferența ( $\Delta\nu$ , în cm<sup>-1</sup>) între frecvența vibrației de valență  $CH_2$  asimetrice și a celei simetrice este, ca și la alcanii normali, relativ constantă (60-90 cm<sup>-1</sup>). Această observație poate fi utilizată pe de o parte, la atribuirea benzilor  $\nu_{CH_2}$  din regiunea 2800-3000 cm<sup>-1</sup>; pe de altă parte, ea arată că grupele metil pot fi caracterizate și prin valoarea medie ( $\nu_{CH_2m}$ ) a frecvențelor de vibrație simetrică și asimetrică:

$$\nu_{CH_2m} = (\nu_{CH_2asim} + \nu_{CH_2sim})/2$$

Luându-se ca termen de comparație frecvența  $\nu_{CH_2m}$  de 3035 cm<sup>-1</sup> din halogeno-(Cl, Br)-ciclopropan (în care s-a considerat unghiul  $\hat{C}-\hat{C}-\hat{C}$  egal cu 60°) [108] și frecvența  $\nu_{CH_2m}$  de 2890 cm<sup>-1</sup> dintr-o catenă de alcan normal ( $\hat{C}-\hat{C}-\hat{C}=109^\circ$ ) s-a stabilit o relație liniară între frecvența medie a grupei metilen și unghiul dintre valențe; în baza acestei relații s-a determinat, cu aproximație corespunzătoare, unghiurile  $\hat{C}-\hat{C}-\hat{C}$  dintr-o serie de sisteme ciclice și policiclice [109].

În continuare sînt redate cîteva din sistemele analizate. Frecvențele observate corespunzătoare se găsesc în tabelul III.16.



S-a stabilit că unghiul dintre atomii de carbon care formează punțile  $\text{CH}_2$  poate varia în limite largi, în funcție de structura moleculei. În compuși (8)–(14), acest unghi are aproximativ aceeași valoare ( $100^\circ$ ). Se remarcă o

Tabelul III.16

Frecvențe caracteristice  $\text{CH}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în sisteme bi- și poliacetice cu punte [109]

Numărul punctului	Numărul atomilor din punte	$\nu\text{CH}_2$ asim	$\nu\text{CH}_2$ sim	$\nu\text{CH}_2$ asim - $\nu\text{CH}_2$ sim	$\nu\text{CH}_2$ , m	Numărul grupelor $\text{CH}_2$ în punte	$\nu\text{CH}_2$ din punte	$\nu\text{C}=\text{O}$
(8)	5	2969	2888	81	2915	1	2915	1731
(9)	5	2956	2899	74	2915	1	2915	1730
(10)	5	2956	2887	61	2922	1	2922	1748
(11)	5	2951	2877	74	2914	1	2914	1738
(12)	6	2948	2873	75	2910	1	2915	1731
(13)			2870	71	2907	1	2915	1717
(14)				1	2915	1	2920	
(15)				1	2915	1	2987	
(16)						1	2921	
						1	2907	

mărire a unghiului valențelor grupei  $\text{CH}_2$  din punte la trecerea de la biciclo-[2.2.1]hept-2-ene la biciclo-[2.2.1]heptadienă-2,5 ( $101^\circ$ ). În fig. III.30 se pot observa diferențele semnificative ale pozițiilor 1 și 2. Deoarece unghiurile  $\alpha$  din cadrul grupelor sînt mai rigide și deviază mai greu de la valoarea de  $100^\circ$ , compensarea acestor rezultate în sistem are loc prin micșorarea unghiurilor  $\beta$  din pozițiile 1 și 2 și mărirea unghiului  $\gamma$  din poziția 7. Fenomenul se manifestă prin frecvența aproape normală a grupei  $\text{CH}_2$  din punte la

compusul (15) și frecvențele mari ale legăturii C—H din grupurile metilice și metilene (pozițiile 1 și 4) în comparație cu compuşii (8), (12), (16) și (19) (vezi lista C—H terțiar la p. 231).

La *syn*- și *anti*-triciclo-[4,2,0,0']-octanii stereoisomeri grupele  $\text{CH}_2$  din unele echivalete laterale au frecvențele de 2852 și 2938  $\text{cm}^{-1}$ , în configurația *anti* (17) respectiv 2852 și 2938  $\text{cm}^{-1}$ , în configurația *syn* (18). Spectrele acestor compuși sînt redată în fig. III.31 [110].

La spectrul biciclo-[2,2,0]-hexanului (19) apar două benzi intense la 2890 și 2835  $\text{cm}^{-1}$  [111]. Biciclo-[2,1,0]pentanul (20) absoarbe la 2871 și 2955  $\text{cm}^{-1}$  [112].

Nortriclenul (21) absoarbe la 3070  $\text{cm}^{-1}$  [113], iar adamantanul (22) la 2857 și 2933  $\text{cm}^{-1}$  [114].

Într-o serie de compuși policiclici ca p. ex. (23) și (24) care conțin grupe  $\text{CH}_2$  steric opuse și situate în echivalete în spațiu, s-a observat o creștere a frecvenței vibrației legăturilor C—H din aceste grupe [115–117].

Distanțele dintre atomii de hidrogen învecinați sînt de 0,2 Å în (23), 0,9 Å în (24), 1,1 Å în (26) și 1,3 Å în (27). Configurația sterică este *endo-endo* în compusul (23), *exo-exo* în (26) și *endo-exo* în (27). Compusul (24) are structură *semicușcă*, iar (25) formează o *cușcă*.

Frecvențele corespunzătoare sînt redată în tabela III.17.

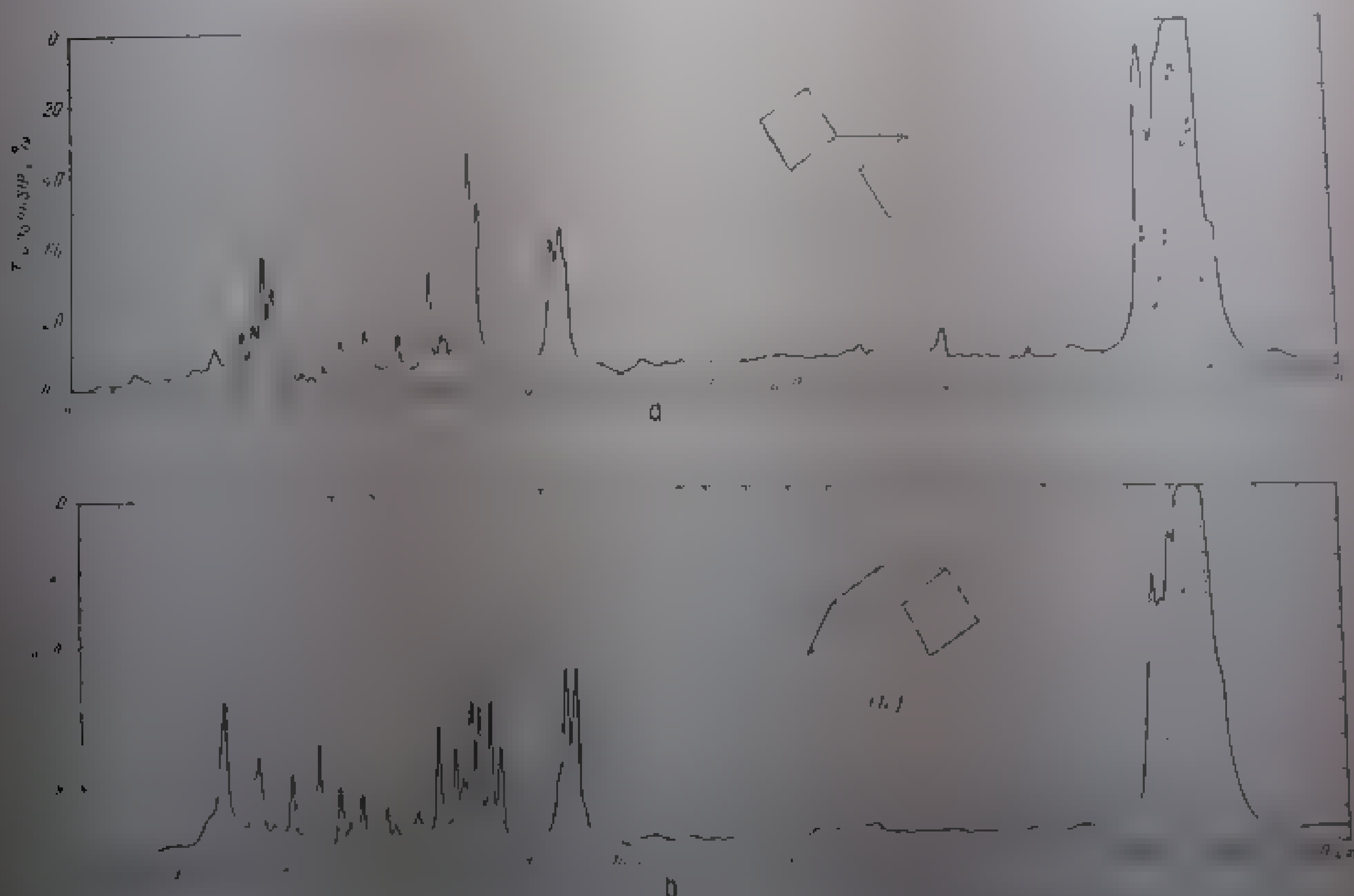


Fig. III. 31 Spectrul infraroșu al triciclo-[1,2,0,0<sup>2,3</sup>]-octanului:  
a - forma *anti*; b - forma *syn*.

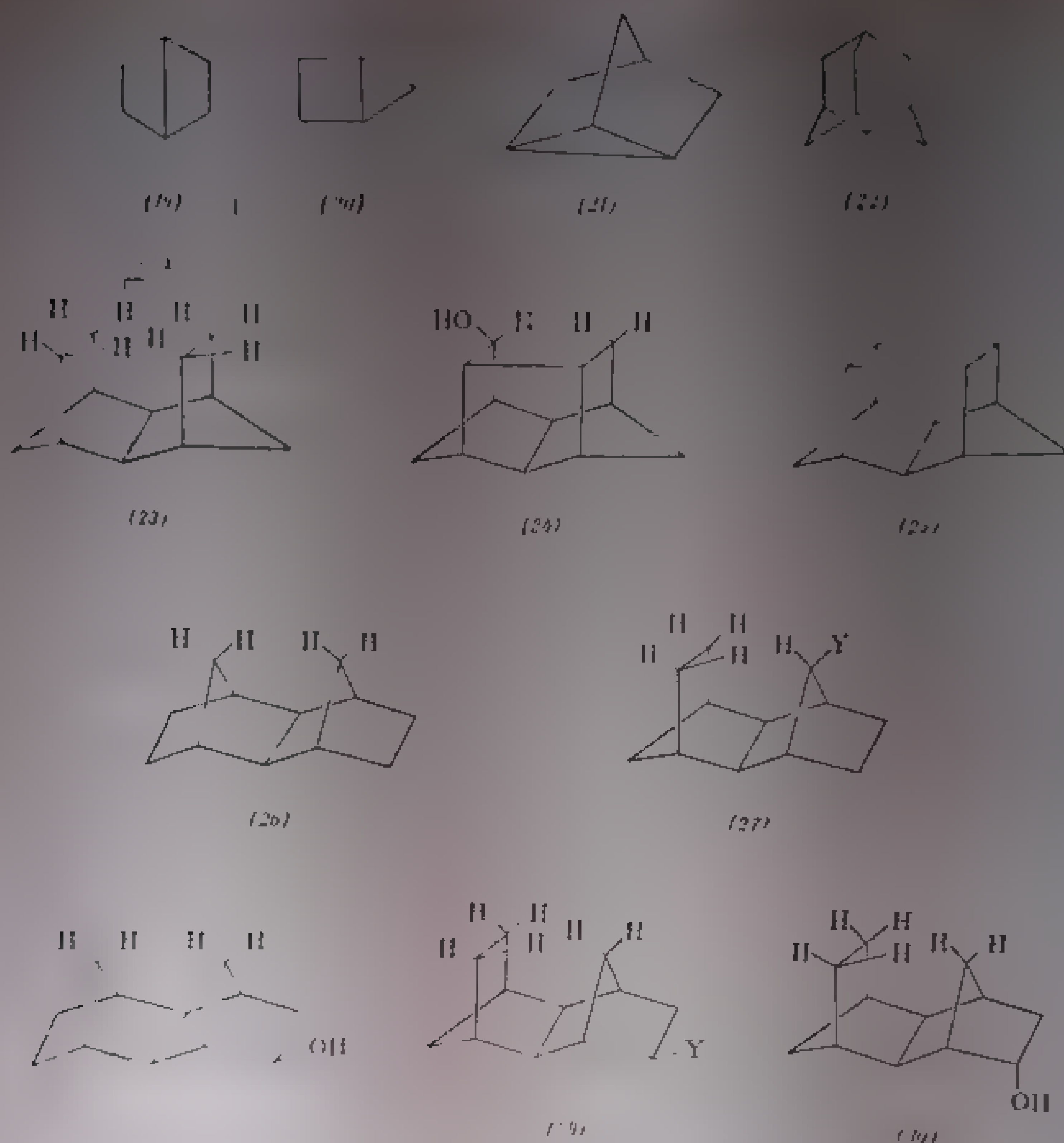


Tabela III.17

 Frecvența  $\nu_{CH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) la compușii polieterei cu punte [116]

	1	2	3	4
(19)	3031	2952		2885
(20)	3019	2953		2891
(21)		2957		2871
(22)	3052	2959	2939	2881
(23)	3037	2951	2918	2894
(24)	3040	2955	2921	2879
(25)	3049	2955	2911	2887
Ciclododecanol	2991	2939	2868	2849
Ciclododecanol		2911	2868	2857

Frecvențele ciclododecanolului (steric comprimat) și ciclododecanolului (legături CH steric degajate) au fost introduse în această tabelă ca termeni de comparație. Vibrațiile  $\nu_{CH_2\text{sim}}$  (coloana 2) și  $\nu_{CH_2\text{asim}}$  (coloana 4) au frecvențe

cu aproximativ  $30\text{ cm}^{-1}$  mai înalte decât valorile normale. Valorile  $\nu_{\text{CH}}$  din tabelul III.17 corespund vibrațiilor de valență ale grupelor  $\text{CH}$  terțiar în compuşii (24) și (25), banda de la  $2960\text{ cm}^{-1}$  este descrisă de aceleași compuşi și presupunând că banda grupelor  $\text{CH}$  terțiar se suprapune cu grupul  $\text{CH}$ . Frecvențele din coloana 1 corespund unei vibrații simetrice ale grupelor de valență asimetrice ale grupelor  $\text{CH}$ , iar cele din coloana 2 grupelor simetrice ale acestor grupuri sunt deosebite probabil de cele din coloana 1. Diferența frecvențelor  $\nu_{\text{CH}}$  din coloana 1 și 2 este în concordanță cu perturbările cauzate de vibrația celor două grupe  $\text{CH}_2$  apropiate în spațiu. Variația intensității integrate,  $A$ , a benzilor datorite grupelor  $\text{CH}_2$  opuse steric din compuşii (28)—(30) și (24) sînt redată în tabela III.18. În această tabelă, intensitățile sînt raportate atât la molecula întreagă cît și la fiecare unitate  $\text{CH}_2$  opusă steric.

Tabela III.17  
Frecvența și intensitatea benzilor  $\text{CH}$  opuse steric

Compusul	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A \cdot 10^3$ cu moleculă	$\nu_{\text{CH}_2}$ $\text{cm}^{-1}$
(28)	3019	2.5	10.1
(29)	3034	11.7	2.0
(30)	3032	2.2	1.1
(24)	3015	11.8	2.0

b. **Vibrația de valență a legăturii  $\text{CH}$  terțiar ( $\nu_{\text{C-H}}$  terțiar).** În alcani, vibrația  $\nu_{\text{C-H}}$  terțiar dă loc unei absorbții slabe în jurul poziției  $2890\text{ cm}^{-1}$ . În sistemele policiclice cu punte, frecvența acestei vibrații crește cu  $20-100\text{ cm}^{-1}$  în comparație cu alcanii normali sau cu trifenil-metanul [118]. Fenomenul a fost explicat prin mărirea caracterului  $s$  al legăturii  $\text{C-H}$ , ca urmare a modificării hibridizării  $sp^3$  a atomului de carbon de la capul de punte; această modificare aduce cu sine o atenuare a tensiunii provocate în sistem prin formarea unei punți. Cercetarea regiunii vibrațiilor  $\text{C-H}$  la o serie de sisteme bi- și policiclice cu punte (tabela III.16 și tabelul III.19) a dus la următoarele

Tabela III.19

Frecvențe  $\nu_{\text{CH}}$  și constante de forță ale unor compuşi policiclici [118]

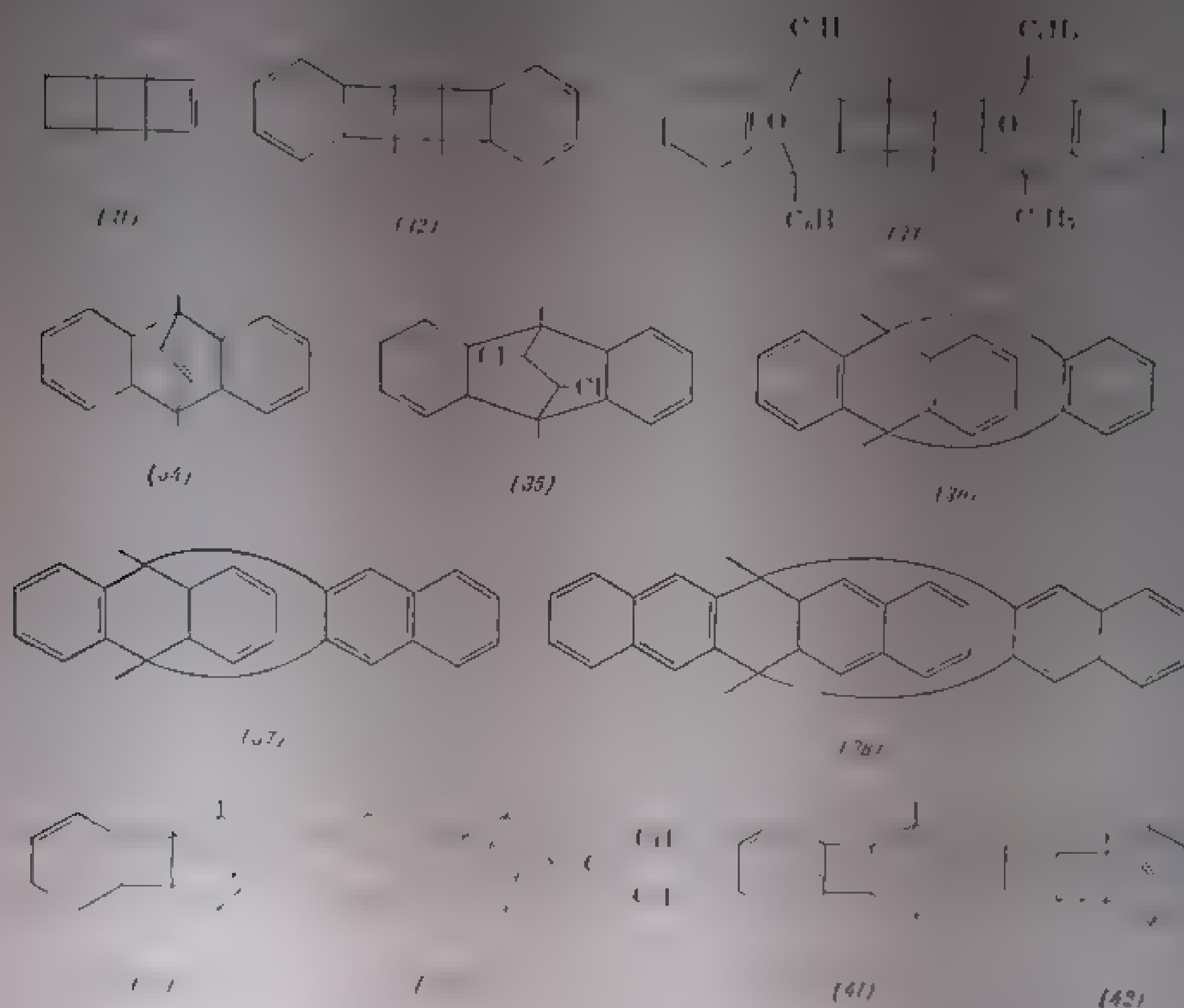
Compusul	Analizat în	$\nu_{\text{CH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$k \cdot 10^3$ dyn/cm	Compusul	Analizat în	$\nu_{\text{CH}}$ $\text{cm}^{-1}$	$k \cdot 10^3$ dyn/cm
(31)	$\text{CCl}_4$	2967	4,737	(37)	KBr	2965	4,730
		2975	4,762	(38)	KBr	2965	4,730
(32)	$\text{CCl}_4$	2968	4,710	(39)	$\text{CCl}_4$	2962	4,721
(33)	$\text{CCl}_4$	2960	4,712	(40)	$\text{CCl}_4$	2958	4,708
(34)	KBr	2979	4,776	(41)	$\text{CCl}_4$	2958	4,708
(35)	KBr	2980	4,778	(42)	$\text{CCl}_4$	2926	4,588
(36)	KBr	2964	4,727			2962	4,721

concluzii: la sistemele biciclice cu punte, saturate, deplasarea este de aproximativ  $30\text{ cm}^{-1}$  [compuşii (8), (9) și (14) din tabela III.16], ceea ce arată că devierea unghiurilor de valență ale atomilor de carbon — cap de punte — este neglijabilă. La biciclo-[2,2,1]-heptadienă-2,5 (15), dublile legături impun menținerea unghiului la circa  $120^\circ$  la atomii 2,3 și 5,6 (fig. III.30), ceea ce



provocă micsorarea unghiurilor de valență la atomii 1 și 4; frecvența  $\nu_{C-H}$  terțiar crește la  $2987\text{ cm}^{-1}$ .

Deplasările mici de frecvență în sistemele biciclo-[2,2,2]-octanice indică o lipsă aproape totală de tensiune, așa cum reiese și din modelul reprezentat în fig. III.32 [118].



Nu trebuie însă să se introducă o modificare a configurației sterice a moleculei; efectul de tensionare cel mai accentuat se concentrează la nivelul atomilor de carbon ce la capetele punții. La 9,10-dihidro-9,10-eteno-antracen (34), frecvența  $\nu_{C-H}$  este de  $2979\text{ cm}^{-1}$ . Valori de același ordin de mărime apar și la compuşii de tip tripticienic (36) - (38).

În tricenul biciclo-[1,2,2,0<sup>2,6</sup>]-decane (12), cele două tipuri de legături C-H terțiar au putut fi atribuite pe baza modelului geometric al moleculei. În acest model s-a considerat *rigida* orientarea valențelor în atomii de carbon nesaturați (cu hibridizare  $sp^2$ ), și *deformabile*, valențele atomilor de carbon saturați. Din fig. III.33 rezultă că în compusul (12), tensionarea maximă are loc în atomii de carbon din pozițiile 2 și 5. Prin urmare, banda de la  $2962\text{ cm}^{-1}$  este atribuită legăturii C-H din aceste poziții (2, 5), iar banda de la  $2920\text{ cm}^{-1}$  este la legăturii cap de punte (1,6) evident mai puțin tensionată. Spectrul infraroșu al compusului (12) este redat în fig. III.36.

În moleculele cu schelet tricielo [4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octanic, frecvența  $\nu_{C-H}$  terțiar de la ciclurile  $\alpha$  și  $\beta$  din ambele capete este de 2907 cm<sup>-1</sup>. Deși în aceste sisteme ar fi de așteptat tensionări (deci deplasări)



Fig. III. 32. Scheletul biciclo-[2,2,2]-octanic.

Fig. III. 33. Scheletul tricielo-[1,2,0,0<sup>2,5</sup>]-decatricic.

valorile experimentale mai mici trebuie desigur puse în legătura cu caracterul anormal al legăturilor din inelele ciclobutanice, v. tabela III.19, compuşii (31), (32) și (42). [fig. III.34].

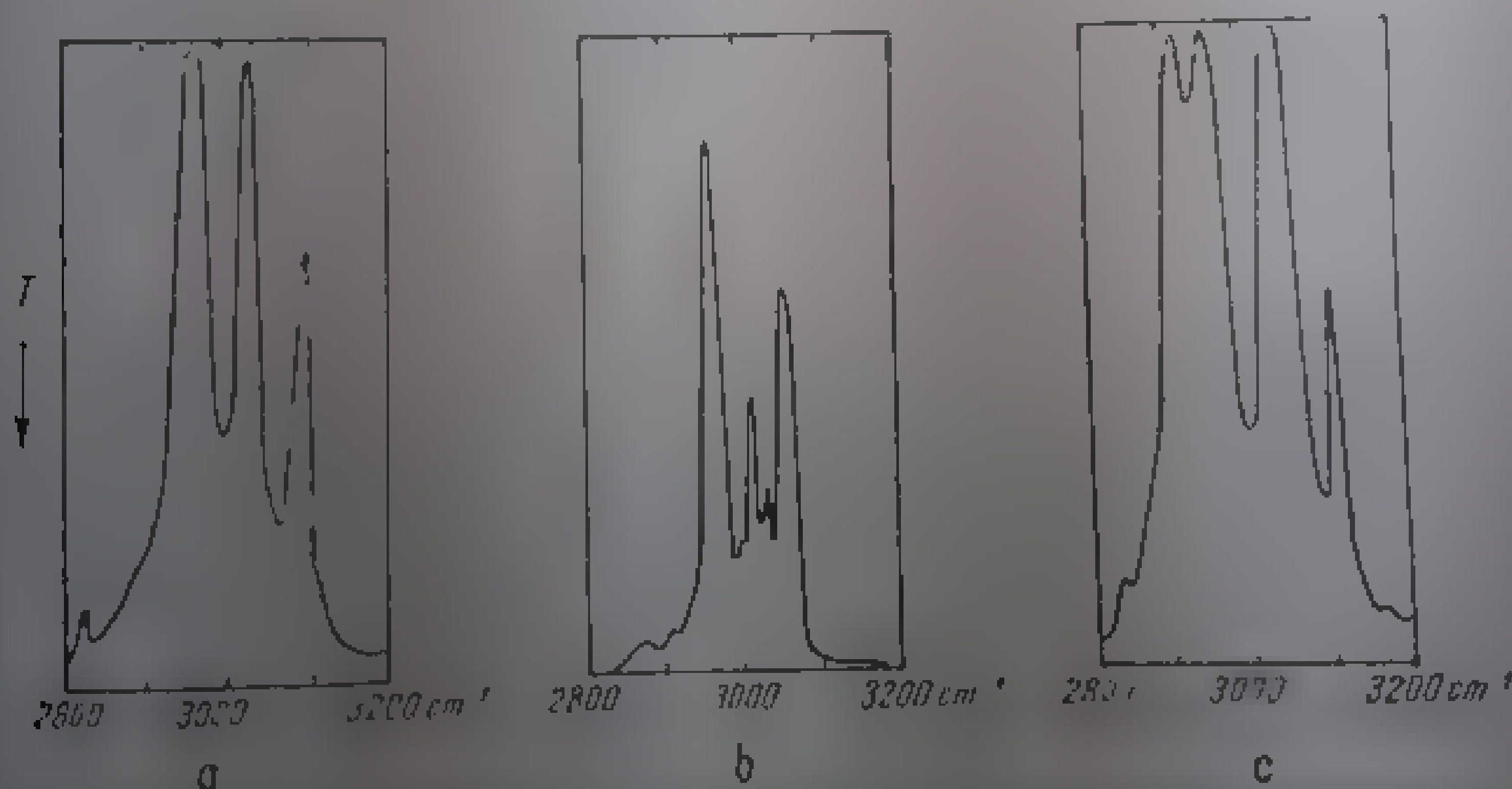


Fig. III. 34. Regiunea vibrației de valență C-H în spectrele infraroșii ale unor compuşii triciclici.

a — bicyclo-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octadiena — 3,7 [119]; b — 1,4,7,8-dibenzotriciclo-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octadiena — 3,7 [118]; c — tricielo-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-decatricena — 3,7,9 [118].

În molecula simetrică, lipsită de tensiune a adamantanului (22), frecvența  $\nu_{C-H}$  terțiar este de 2907 cm<sup>-1</sup>.

Constanta de forță a legăturilor C-H terțiar de la capul de punte, calculată din frecvențele observate, arată că aceste legături ocupă o poziție inter-

mediară între legăturile simple C-H de la atomii de carbon saturați cu hibridizare  $sp^3$  ( $k \approx 4,5 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) și legăturile C-H ale atomilor de carbon nesaturați cu hibridizare  $sp^2$  ( $k \approx 5,0 \cdot 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (tabela III.19).

Molecula simetrică tensionată a cubanului (12 a) are un spectru sărac în benzi. Vibrațiile de valență ale celor patru legături C-H terțiar produc o absorbție intensă la  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . În afară de aceasta mai apar două benzi: la  $1231$  și  $851 \text{ cm}^{-1}$  [115].



12 a

c. **Vibrații de deformare.** Vibrațiile de deformare ale legăturilor tensionate au frecvențe mai joase decât cele normale. Bicielo-[2,2,0]-hexanul (19) are banda vibrației de deformare la  $1433 \text{ cm}^{-1}$  [111], iar tricielo-[4,2,0,0<sup>2,6</sup>]-octadiena-3,7 la  $1298 \text{ cm}^{-1}$  [110,119]. În cuban, frecvența vibrației de deformare scade la  $1231 \text{ cm}^{-1}$  [115].

*anti*-Tricielo-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octanul absoarbe la  $1438$  și  $1460 \text{ cm}^{-1}$  cu un umăr la  $1470 \text{ cm}^{-1}$ , iar *sin*-tricielo-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octanul absoarbe la  $1438$  și  $1460 \text{ cm}^{-1}$  cu un umăr la  $1462 \text{ cm}^{-1}$  (v. fig. III.31, b).

## B. HIDROCARBURI NESATURATE

### 1. Alchene aciclice

Baza interpretării spectrelor infraroșii ale alchenelor constă în analiza vibrațională completă a etilenei și etilenei deuterate, alături de studiul empiric al spectrelor unui număr mare de compuși cu una sau mai multe duble legături C=C.

#### a. Etilena

Studiul spectrelor de vibrație ale etilenei și etilenei deuterate [120, 121] a constituit obiectul marilor lucrări apărute datorită cărora au fost stabilite vibrațiile fundamentale de vibrație ale acestei molecule. Deoarece toate vibrațiile sale atribuie moleculei de etilenă o configurație planară încadrată în clasa de simetrie  $V_h$  (fig. III.35) [120]. Respectarea regulii exclusivității (v. p. 94) în spectrele Raman și infraroșu confirmă structura centrosimetrică a etilenei în stare gazoasă.

Principalele moduri normale de vibrație ale etilenei  $C_2H_4$  și ale compusului său deuterat  $C_2D_4$  sînt următoarele.

$$3A_g(R), A_g(1), 2B_1(R), B_{1g}(IR), B_{2g}(R), 2B_u(IR), 2B_{3u}(IR)$$

Alte moduri fundamentale [120, 121] sînt redată în tabela III.20.

#### b. Etilene substituie

Principalele tipuri de vibrație care duc la apariția unor benzi caracteristice în spectrele infraroșii ale alchenelor sînt vibrațiile de valență  $\nu C=C$  (în tabelul III.21. Banda pentru fiecare dublă legătură) și vibrațiile de valență și de

deformație ale atomilor de hidrogen direct legați de atomul de carbon al dublei legături. Aceste vibrații au loc în planul și în afara planului moleculei (cele una din fiecare tip pentru fiecare atom de hidrogen existent) [120].

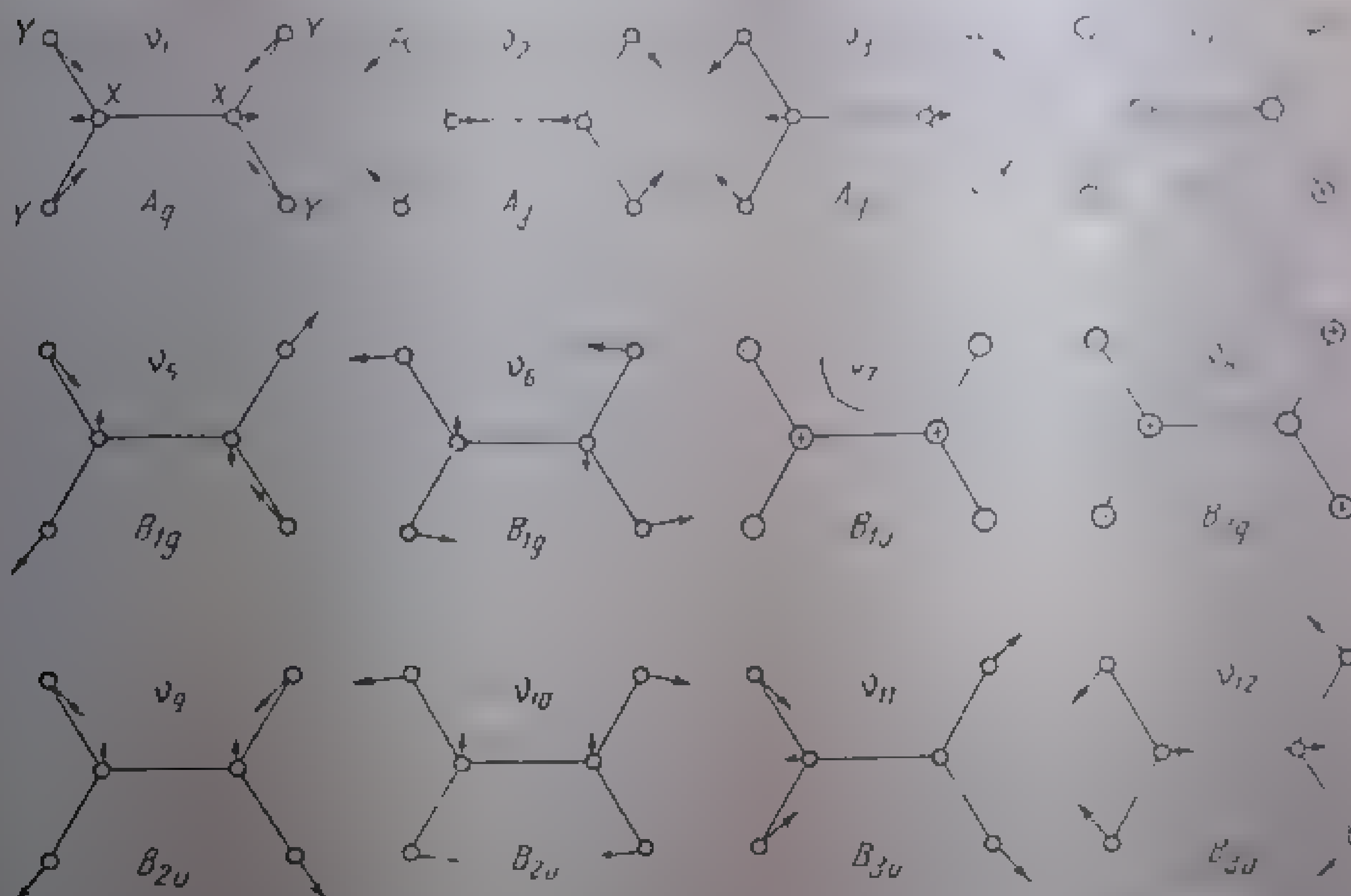


Fig. III. 35. Modurile normale de vibrație ale etilenului (grupă punctuală  $D_{2h}$ )

Tabela III. 40

Frecvențele fundamentale din spectrul  $C_2H_4$  și  $C_2D_4$ , în  $cm^{-1}$  [120]

Atribuirea	Specia	$C_2H_4$		$C_2D_4$		Tipul de vibrație
		IR (gaz)	Raman (gaz)	IR (gaz)	Raman (lichid)	
$v_1$	$A_g$	(825)		(580)		$\delta CH_2$
$v_2$	$B_{2g}$	—	943	—	780	$\delta CH_2$ în afara planului
$v_3$	$B_{1g}$	949,2	—	720,0	—	$\delta CH_2$ în afara planului
$v_4$	$B_{1g}$	995	—	(712)	—	$\gamma CH_2$
$v_{10}$	$B_{1g}$	—	(1050)	—	(883)	$\gamma CH_2$
$v_5$	$A_g$	—	1343,4	—	981	$\delta CH_2$ în plan
$v_6$	$A_g$	—	1343,4	—	981	$\delta CH_2$ în plan
$v_{12}$	$B_{2g}$	1443,5	—	1077,3	—	$\nu C=C$
$v_7$	$A_g$	—	1623,3	—	1515	$\nu CH$ sim
$v_8$	$B_{2g}$	2989,5	—	2200,2	—	$\nu CH$ sim
$v_{11}$	$B_{2g}$	—	3019,3	—	2251	$\nu CH$ sim
$v_9$	$A_g$	—	3019,3	—	2251	$\nu CH$ asim
$v_{10}$	$B_{2g}$	3105,5	—	2345	—	$\nu CH$ asim
$v_{12}$	$B_{2g}$	—	3272,3	—	2304	$\nu CH$ asim

Observații. În alte interpretări [121] s-a atribuit vibrațiilor  $v_4$ ,  $v_{10}$ ,  $v_6$  și  $v_8$  frecvențele de 1027, 810, 1236 și 3073  $cm^{-1}$ .

Pentru identificarea alchenelor sînt importante următoarele regiuni spectrale:

- regiunea vibrației de valență C=C ( $1580-1680\text{ cm}^{-1}$ )
- regiunea vibrației de valență C—H ( $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ )
- regiunea vibrației de deformație C—H în afara planului ( $680-1000\text{ cm}^{-1}$ )
- regiunea vibrației de deformație a grupeii CH<sub>2</sub> adiacente dublei legături (aproximativ  $1435\text{ cm}^{-1}$ ).

a. Vibrația de valență C=C. Teoretic, vibrația unei duble legături C=C izolate trebuie să fie activă numai în spectrul Raman; dar la respectivă este foarte intensă datorită polarizabilității mari a dublei legături. Inactivitatea în infraroșu a acestei vibrații este datorită simetriei moleculare.

Practic, din cauza perturbărilor produse de substituenți în sistemul electronic al dublei legături, vibrația de valență C=C poate să apară cu intensitate slabă și în spectrul infraroșu. Dacă la dubla legătură sînt legați substituenți identici sau astfel distribuiți încît molecula își păstrează centrul de simetrie, intensitatea benzii scade atît de mult încît ea devine practic imposibil de identificat.

Tabelă III 21

Freevențe medii  $\nu\text{C}=\text{C}$  în diferite tipuri de alchene

Alchene	Formule <sup>1</sup>	$\nu\text{C}=\text{C}$ $\text{cm}^{-1}$
Monosubstituite	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	1643
Disubstituite asimetric	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$	1653
Disubstituite simetrice ( <i>trans</i> )	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}_2 \end{array}$	1673
Disubstituite simetrice ( <i>cis</i> )	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_2 \end{array}$	1657
Trisubstituite	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_4 \end{array}$	1674
Tetr	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_4 \end{array}$	

<sup>1</sup> R=alchil

În general, în alchenele simple frecvența  $\nu\text{C}=\text{C}$  este cuprinsă între 1640-1680  $\text{cm}^{-1}$  [122,123]. Poziția și intensitatea benzii de absorbție variază, stăruind în natura, modul și gradul de substituție la atomii de carbon

ai dublei legături  $C=C$ . Valorile medii pentru diferitele tipuri de alchene sunt redade în tabela III.21.

Frecvența  $\nu_{C=C}$  în etilenele monosubstituite cu grupe alchil este în jurul valorii de  $1640\text{ cm}^{-1}$  și este în general slabă; benzile corespunzătoare apar la  $1643\text{ cm}^{-1}$  și sunt de intensitate medie (v. tabela III.22). Mășinarea monăcrului de grupă alchil provoacă deplasarea benzii  $\nu_{C=C}$  în jurul valorii de  $1640\text{ cm}^{-1}$  în funcție de etilenele disubstituite, asimetrice absorbind la  $1639\text{ cm}^{-1}$  (v. tabela III.23). Izomerii *cis* ai etilenelor simetrice disubstituite prezintă o bandă de absorbție  $\nu_{C=C}$  la  $1657\text{ cm}^{-1}$ . În izomerii *trans*, această frecvență crește, dar scăderea intensității (v. mai sus) este în general mai observată în cele mai multe cazuri.

Alungirea catenei alchil în  $R_1CH=CHR_2$  provoacă o scădere neînsemnată (cârmă  $5\text{ cm}^{-1}$ ) a frecvenței (v. tabela III.21). Prezența unei grupe *terț*-butil duce însă la o scădere pronunțată a frecvenței  $\nu_{C=C}$ . Astfel di-*terț*-butil-etilena simetrică  $(CH_3)_3CH=CH(CH_3)_3$  absorbe la  $1631\text{ cm}^{-1}$ , în cazul alchil grupelor *terț*-butil se observă și la 2,3,3-trimetil-butenă-1,  $(CH_3)_3C=CH(CH_3)_2$ , care absoarbe la  $1639\text{ cm}^{-1}$  (v. tabela III.23). Se presupune că la această deplasare contribuie, în oarecare măsură, factorul steric [121]. În tabelele III.24 și III.25 sunt redade frecvențele  $\nu_{C=C}$  în câteva alchene di-, tri- și tetrasubstituite.

Tabela III.22

Frecvența  $\nu_{C=C}$  în etilene monosubstituite  $RCH=CH_2$  [121]

Alchena	R	Frecvență $\text{cm}^{-1}$
Propena	CH <sub>3</sub>	1647
Butena-1	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1645
Pentena-1	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1647
Hexena-1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	1642
3-Metilbutena-1	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1644
2,3-Dimetilbutena-1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1645

Tabela III.23

Frecvența  $\nu_{C=C}$  în etilene disubstituite asimetrice [121]

Alchena	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	Frecvență $\text{cm}^{-1}$
Izobutena	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1661
2-Metil-Butena-1	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1652
2-Metil-pentena-1	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1653
2-Metil-hexena-1	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1655
2-Etil-butenă-1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1647
2,3,3-Trimetilbutena-1	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1639

Așa cum s-a arătat, intensitatea benzii  $\nu_{C=C}$  este în general slabă și scade pe măsură ce simetria moleculei crește. Intensitatea maximă se înregistrează în cazul alchenelor cu dublă legătură marginală, vmi. Cu cât dubla legătură este situată mai spre centrul catenei, cu atât intensitatea benzii este mai slabă. În alchene disubstituite simetrice, izomerul *cis* are coeficientul de extincție de aproximativ cinci ori mai mare decât izomerul *trans*.

b. Vibrații de valență  $\nu_{C-H}$ . Vibrațiile de valență ale atomilor de hidrogen direct atașați la dubla legătură dau loc celor mai caracteristice ab-



Tabela III.24

Frecvența  $\nu_{C-H}$  în etilene disubstituite simetric  $R_1CH=CHR_2$  [121]

Alchenă	$R_1$	$R_2$	Frecvența $\nu_{C-H}$	
			cis	trans
Butenă-2	$CH_3$	$CH_3$	1661	
Pentenă-2	$CH_3$	$C_2H_5$	1658	
Hexenă-2	$CH_3$	$n-C_3H_7$	1657	(1670)
Hexenă-3	$C_2H_5$	$C_2H_5$	1653	
Heptenă-3	$C_2H_5$	$n-C_3H_7$	1656	
Octenă-4	$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	1650	(1670)
2,2,5,5-Tetrametil- hexenă-3	$C(CH_3)_3$	$C(CH_3)_3$	1631	

sorbții în spectrul infraroșu al alchenelor. Benzile corespunzătoare apar între 3000 și 3100  $\text{cm}^{-1}$ . (v. p. 187). Mărimea frecvenței vibrației  $C-H$  din alchene față de hidrocarburi saturate se datorește hibridizării  $sp^2$  a atomului de carbon din alchene, care provoacă creșterea proporției de componentă  $s$  în legătura  $C-H$ . Constanta de forță a acestor legături este mărită față de a legăturii  $C-H$  din alcani (în care atomii de carbon au hibridizare  $sp^3$ ).

Tabela III.25

Frecvența  $\nu_{C-H}$  în etilene tri- și tetrasubstituite [121]

Alchenă	Formula	Frecvența $\nu_{C-H}$
2-Metil-butenă-2	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CH-CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	1681
2-Metil-pentenă-2	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C=CHCH_2CH_3 \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	1675
cis-3-Metil-pent-	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \quad C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad CH_2-CH_3 \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH_2CH_3 \end{array}$	1673
trans-3-Metil-	$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C \quad C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad CH_2CH_3 \\   \quad   \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	
2,2,4-Trimetil-pent-	$(CH_3)_3C-CH=C(CH_3)_2$	1664

Etiketa are patru vibrații de valență între 2900 și 3166  $\text{cm}^{-1}$  (v. tabela III.20).

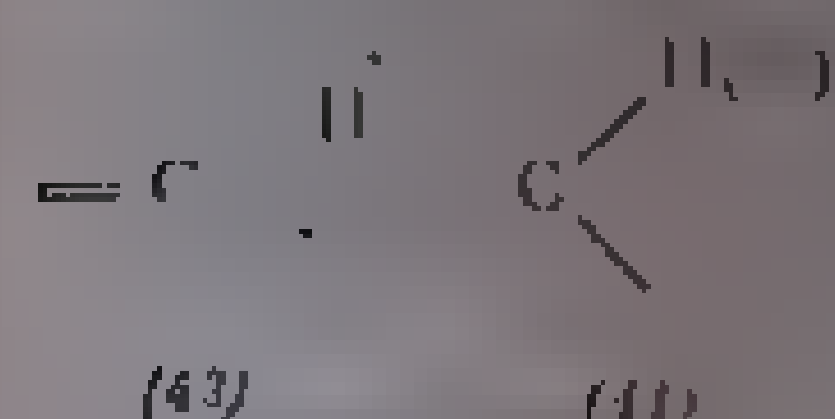
Pentru moleculele atomilor de hidrogen din etilenă ca grupe alchil, vibrația de frecvență joasă din spectrul etilenei este de multe ori mascată de vibrația



unor benzii caracteristice în alte regiuni spectrale (de deformare în plan sau în afara planului etc.).

c. **Vibrații de deformare — C—H.** Vibrațiile de deformare ale legăturii nesaturate C—H au fost mult studiate [121—127]. În etilenă, din cele 12 moduri normale de vibrație, șapte sînt datorite deformării legăturilor —C—H (v. p. 235). La termenii superiori ai seriei, numărul și poziția benzilor depind de modul și gradul de substituție la dubla legătură.

În fiecare legătură C—H de la un atom de carbon dublu legat este posibilă o vibrație de deformare în planul dublei legături (legănare în plan) (43) și o deformare în afara acestui plan (perpendicular pe planul dublei legături) (44):



15. Vibrațiile de deformare în plan. Acestui mod de vibrație, relativ puțin studiat, i se atribuie o regiune spectrală largă între 800 și 1450  $\text{cm}^{-1}$  [121—127]. Din considerente de simetrie, banda respectivă este foarte slabă sau, uneori, nu apare de loc. Identificarea este dificilă, deoarece absorbția are loc în regiunea vibrațiilor de valență C—C și de deformare C—H saturat. Atribuirea ei trebuie să se susțină de benzile din regiunea vibrațiilor de valență —C—H (3000—3100  $\text{cm}^{-1}$ ) și C=C (1600  $\text{cm}^{-1}$ ), și a vibrației de deformare —C—H în afara planului (900—1000  $\text{cm}^{-1}$ ), mult mai caracteristică.

**Etilenele monosubstituite**  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ . Cele două tipuri de legături C—H din grupa vinil au două frecvențe de deformare în plan, active atât în infra-roșu cât și în Raman, între 1410—1420  $\text{cm}^{-1}$  și 1290—1300  $\text{cm}^{-1}$  (v. tabela III.27). Banda cu frecvență mai joasă se atribuie vibrației grupei

Tabela III.27.2  
Frecvențele caracteristice de deformare în plan  
ale legăturilor CH din etilene (127)

Tipul etilenei	Frecvența de deformare în plan ( $\text{cm}^{-1}$ )
1. Etilenele monosubstituite	1410—1420 și 1290—1300
2. Etilenele disubstituite simetrice	1410—1420 și 1290—1300
3. Etilenele disubstituite asimetrice	1410—1420 și 1290—1300

mai joasă se atribuie vibrației celorlalte legături CH din grupa vinil; ea apare la aproximativ aceeași frecvență și în cis-etene disubstituite simetrice. În propenă,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , cele două benzi au frecvențe de 1416 și 1302  $\text{cm}^{-1}$ . În spectrele compuşilor din această serie, banda de la 1410—1420  $\text{cm}^{-1}$  este mai intensă și are poziții relativ constante; ea poate fi utilizată în scop analitic. Banda de la aproximativ 1300  $\text{cm}^{-1}$ , mai puțin intensă, are poziții variabile [127].

**Étilenele disubstituite asimetrice**  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ . Acești compuşi au o singură bandă de deformare în plan, între 1410 și 1420  $\text{cm}^{-1}$  (în izobutenă la 1420  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Etilenele disubstituite simetrice**  $\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$ . Frecvența de deformare în plan a legăturii CH din *trans*-etilenele disubstituite simetrice este mai joasă decât în cazul celor asimetrice. Uneori apare o bandă de intensitate mică la 1290—1300  $\text{cm}^{-1}$ . În izobuten cis se atribuie acestui vibrații o bandă

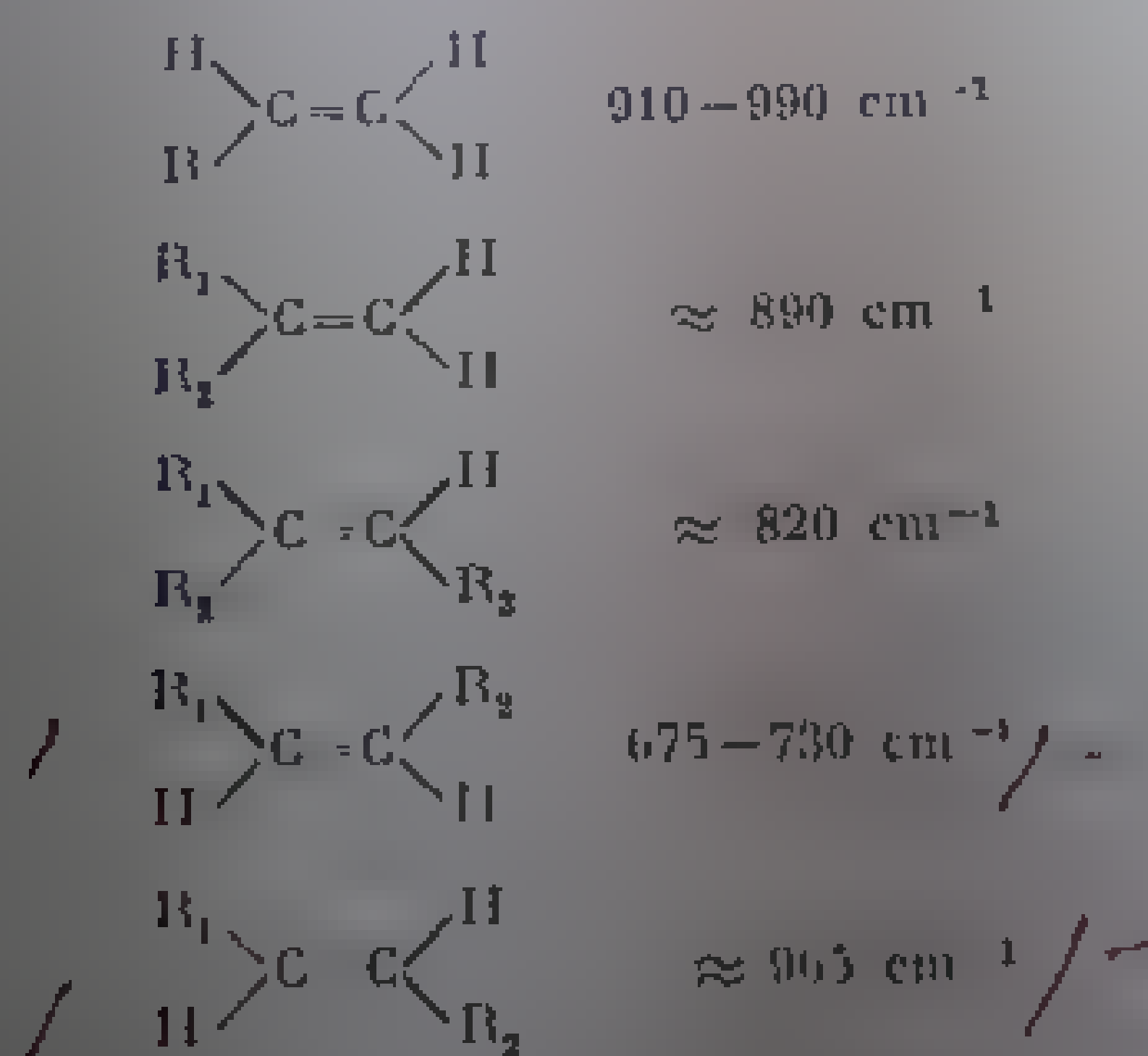
de intensitate medie, la aproximativ  $1405\text{ cm}^{-1}$  (în 2-butenă și 2-pentenă, la  $1406\text{ cm}^{-1}$ , iar în 2-hexenă, la  $1408\text{ cm}^{-1}$ ). În Raman banda apare la  $1255-1260\text{ cm}^{-1}$ .

**Etilenele trisubstituite.** Acești compuși au un singur atom de hidrogen la dubla legătură C=C, avînd o intensitate foarte slabă. În infraroșu, banda de deformare în plan a legăturii =CH corespunzătoare este în cele mai multe cazuri nedecelabilă.

(2) Vibrațiile de deformare CH în afara planului. Vibrațiile CH în afara planului dau loc unora din cele mai caracteristice absorbții în spectrele infraroșii ale alchenelor [124-127]. Benzilul este un exemplu în care determinarea numărului și poziției a omului de hidrogen la dubla legătură C=C, constituind elemente importante în procesul de identificare de substituție al dublei legături.

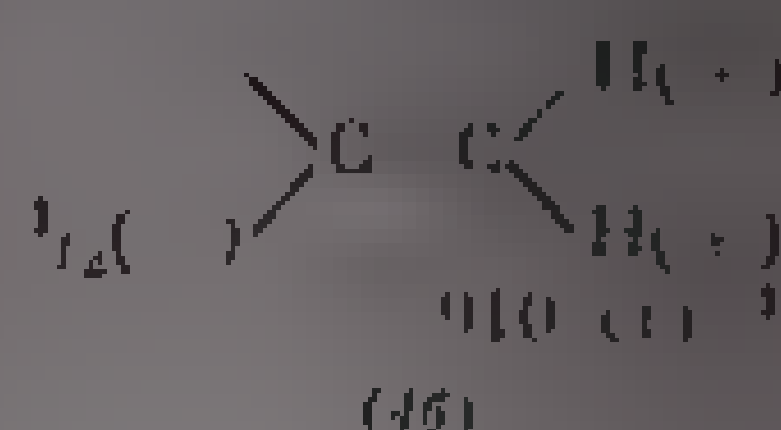
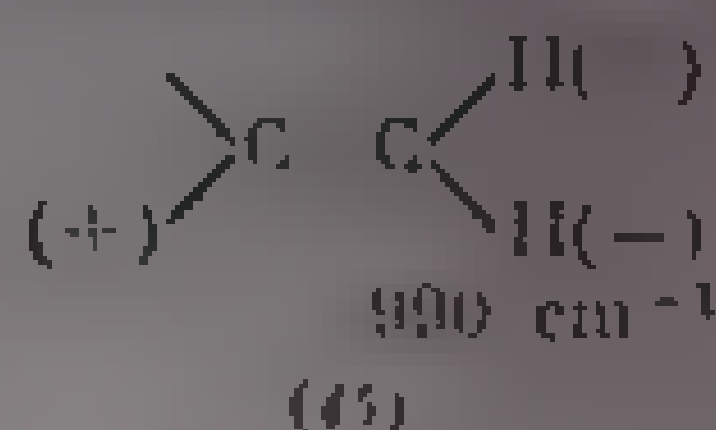
În etilenă, absorbția are loc la  $910\text{ cm}^{-1}$  (banda I din tabelul III.28). Într-o etilenă substituie, absorbția are loc la  $600$  și  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Coeficientul de extincție al acestor benzi este de  $150$  unități) poate fi de două-trei ori mai mare decît cel corespunzător benzii de deformare similitare ale legăturilor CH din alcani (circa  $50$  unități). Poziția benzii variază apreciabil în raport cu modificările structurale în vecinătatea legăturii; ea este dependentă de natura și de numărul substituenților.

În hidrocarburile nesaturate în care substituentul legat de dubla legătură este un atom de carbon nepolar dintr-o grupă alchil, vibrațiile de deformare CH în afara planului apar în următoarele regiuni [125, 126]:



**Etilenele monosubstituite**  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ . Grupa vinil prezintă două benzi de absorbție datorită vibrațiilor de deformare în afara planului ale legăturilor CH: una la aproximativ  $990\text{ cm}^{-1}$  (banda I din tabela III.28) și alta la circa  $910\text{ cm}^{-1}$  (banda II). Atribuirea acestor benzi a constituit obiectul multor discuții [125-127]. Banda de frecvență înaltă de la  $990\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrației de deformare a legăturii CH- de la atomul de carbon din poziția 2, iar banda de la  $910\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrației de deformare a grupei  $=\text{CH}_2$ . Într-o altă interpretare ([126], bazată pe analogia

cu vibrațiile bromurii de vinil, benzile de la 990 și 910  $\text{cm}^{-1}$  sînt considerate ca moduri de vibrație nu complexe,



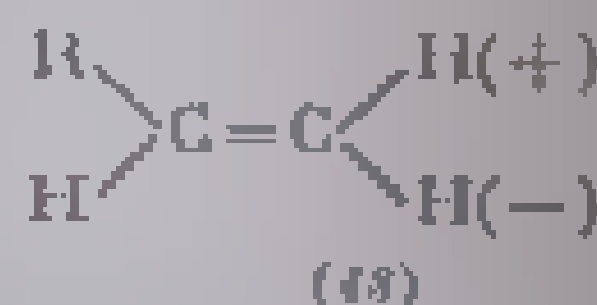
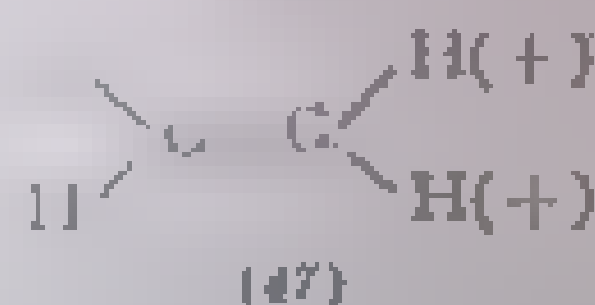
Astfel frecvența, de 990  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită unei vibrații similare cu deformația din *trans*-etilenele disubstituite în care are loc și o torsionare a legăturii C-C (45). Frecvența mai joasă (910  $\text{cm}^{-1}$ ) este atribuită unei legănări în afara planului (wagging) a grupei  $-\text{CH}_2$  (46). O bandă similară apare și în spectrele compuşilor cu grupă viniliden.

Poziția benzii de la circa 990  $\text{cm}^{-1}$  variază cu natura substituentului R (v. tabela III.28). În hidrocarburi (R alchil), frecvența este cuprinsă între 985 și 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; ea atinge limita superioară în compuşii cu radicali alchil ramificați în poziția  $\alpha$ . De exemplu, *tert*-butil-etilena (3,3-dimetil-butena-1) absoarbe la 1000  $\text{cm}^{-1}$ . În seria omoloagă a alchenelor liniare cu dublă legătură marginală, variația frecvenței acestei benzi nu depășește  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ .

Frecvența descrește în compuşii în care grupa vinil este direct legată de un atom sau de o grupă de atomi electronegativă. Efectul cel mai pronunțat se observă la halogenurile de vinil în care frecvența scade cu 50-60  $\text{cm}^{-1}$  față de hidrocarburi. Bromura de vinil absoarbe la 936  $\text{cm}^{-1}$ , iar fluorura de vinil, cu frecvența cea mai joasă, absoarbe la 925  $\text{cm}^{-1}$  (în stare de vapori) [126]. În compuşii vinilici în care grupa vinil este direct legată de un atom de oxigen sau de o grupă polară oxigenată, frecvența scade cu 30-50  $\text{cm}^{-1}$ . Grupele funcționale care cauză printr-o scădere de frecvență de numai 10-20  $\text{cm}^{-1}$ . Legarea grupei vinilice cu elemente cu electronegativitate Pauling mai joasă decât grupul hidrogen (vezi tabelul 8) mățește frecvența cu aproximativ 20  $\text{cm}^{-1}$ .

În cazul vinilicilor se observă o scădere a intensității acestei benzi în funcție de felul substituentului R. Astfel, vinilii cu grupul alchil primar au o bandă la 960  $\text{cm}^{-1}$  (vinil-etilena, la 958  $\text{cm}^{-1}$  (etil-vinil-eterul), la 960  $\text{cm}^{-1}$ ). Alchil-vinilii primari au două benzi de intensitate egală la 961 și 944  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce vinilii cu grupul alchil secundar au o bandă la 945  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.29). Dedublările au fost atribuite izomeriei de conformație (v. banda II).

Benza de la 910  $\text{cm}^{-1}$  (banda II, tabela III.28), atribuită vibrației de legănare a grupei  $-\text{CH}_2$  (8.11.10), corespunde unei legănări în fața și în spatele planului legăturii C-H, perpendicular pe planul legăturii C-CH<sub>2</sub> (vezi tabelul 126). Vibrația este considerată identică cu cea din etilenele disubstituite (vezi tabelul 126). Un alt mod de vibrație, în contradicție (48), nu duce la variații de dipolmoment, deci nu este activă în infraroșu:



Comportarea vibrației de deformație în fază a legăturii  $-\text{CH}_2$  în funcție de natura substituenților este mai complexă.

Tabelă III.28

 Vibrații de deformăți în afara planului în etilene monosubstituite  $H_2C=CH-R$  [126]

Substituentul R	Banda I (cm <sup>-1</sup> )	Banda II (cm <sup>-1</sup> )	Arbitrar (cm <sup>-1</sup> )	Substituentul R	Banda I (cm <sup>-1</sup> )	Banda II (cm <sup>-1</sup> )	Arbitrar (cm <sup>-1</sup> )
Alchil	985— 1000	905— 912	1820— 1830	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			
CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	989— 995	912— 915	1810	CH <sub>2</sub> -Cl	983	929	1861
Aril	989	906	1815	CH <sub>2</sub> -Br	981	921	1850
CH=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1011	907	1819	CHCl <sub>2</sub>	975	937	1883
C=CH	972	925	1850	CF <sub>3</sub>			1897
J	943	905	—	CH <sub>2</sub> OH			81
Br	936	898	1803	CHO			81
Cl	938	894	1799	COOR			103
F	925	863	—	COOH	982		102
				C≡N	990	9	100

În hidrocarburi, în care grupa vinil este legată de un atom de carbon nepolar, banda apare la 905-912 cm<sup>-1</sup> [126], indiferent dacă atomul de carbon este saturat sau nesaturat. Se observă abateri la unele compusi ai stirenului, care în poziția *orto* au substituenți voluminoși; de exemplu 2 sau 2,6-diclor-stirenul absoarbe la 930 cm<sup>-1</sup>. Această deplasare a fost atribuită unor efecte sterice [126], deoarece efectul de conjugare în *p*-clor-stiren acționează în sens invers, printr-o mică deplasare a benzii spre frecvențe mai joase. O slabă scădere a frecvenței se observă la conjugarea grupei vinil cu legături C-C sau C≡C.

Din cercetarea comparativă a unui număr mare de compuși vinilici rezultă că, în afară de hidrocarburi, în care frecvența este relativ constantă, compușii vinilici substituiți cu diferite grupe funcționale polare prezintă variații mari de frecvență în această regiune.

În cazul compușilor substituiți în poziție alilică cu atomi electronegativi sau grupe polare R-CHX-CH=CH<sub>2</sub>, frecvența variază în limite largi în funcție de natura substituentului X. Prezența unui atom de halogen, electronegativ, în poziția alilică mărește frecvența cu 15-20 cm<sup>-1</sup> [126]; efectul pare a fi aditiv. Clorura de alil absoarbe la 929 cm<sup>-1</sup>, iar Cl<sub>2</sub>CH-CH=CH<sub>2</sub>, la 937 cm<sup>-1</sup>. Efectul cel mai puternic îl exercită grupa trifluor-metil din F<sub>3</sub>C-CH=CH<sub>2</sub>, care mărește frecvența cu circa 50 cm<sup>-1</sup>. În compușii substituiți în poziția alilică cu o grupă funcțională oxigenată, frecvența crește cu 5-25 cm<sup>-1</sup> în funcție de felul grupei funcționale.

În compușii vinilici în care de grupa vinil este legat direct un atom sau o grupă de atomi electronegativă, frecvența scade cu 10-15 cm<sup>-1</sup>. O grupă electropozitivă face ca frecvența să crească cu 50-60 cm<sup>-1</sup>. Grupele C=O, C=N, SO<sub>2</sub> sau NH<sub>2</sub> măresc frecvența cu 45-60 cm<sup>-1</sup> [126, 128].

Eteri vinilici (tabela III.29) R-O-CH=CH<sub>2</sub> au frecvența cea mai joasă (813-825 cm<sup>-1</sup>). Metil-vinil-eterul are o singură bandă la 813 cm<sup>-1</sup> iar, *terf*-alchil-vinil-eterii, la 825 cm<sup>-1</sup>. Eteri vinilici, în care R este un alchil primar, au două benzi de absorbție atribuite acestei vibrații: una mai intensă la aproximativ 813 și una de intensitate mai slabă, la 825 cm<sup>-1</sup>. Eteri vinilici



în care R este un alchil secundar sau de asemenea două benzi în aceeași poziție, dar de intensități egale. Dedublările se datoresc izomerilor de conformație [126, 128].

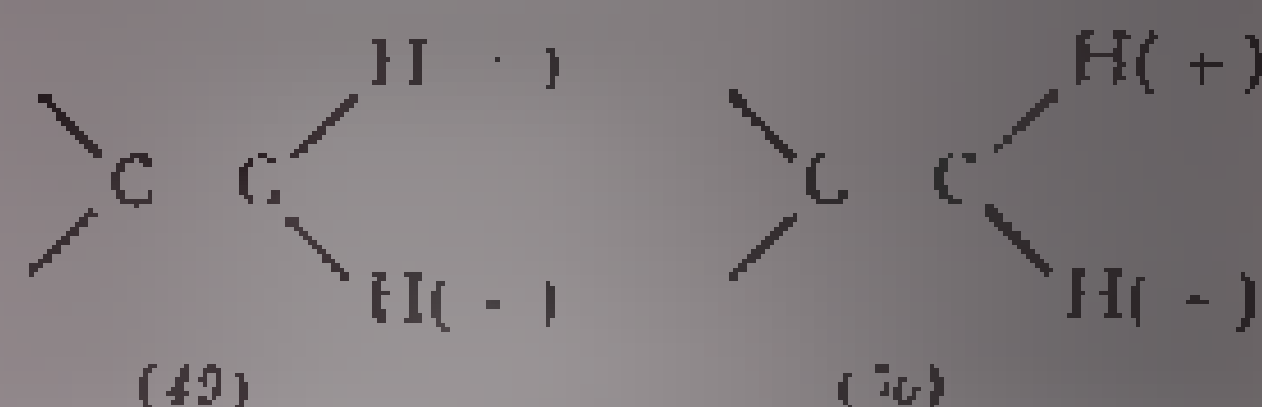
Prima armonică a vibrației de legănare în fază, în afara planului, a grupeii  $=CH_2$  dă loc la o absorbție intensă între 1800 și 1910  $cm^{-1}$ . Identificarea acestei armonice, în cazul în care nu coincide cu alte fundamentale sau armonice intense, constituie o dovadă sigură pentru atribuirea acestui mod de vibrație; lipsa acestei armonice confirmă cu siguranță absența grupeii vinil.

**Etilenele disubstituite asimetric**  $R_1R_2C=CH_2$ . Aceste alchene au o bandă de deformare CII în afara planului în

jurul poziției 890  $cm^{-1}$ . Absorbția este datorită vibrației de legănare în fază, în afara planului (49) a grupeii  $=CH_2$ :

Tabela III.29  
Frecvențe de deformare CII în afara planului în alchil-vinil-eteri [126]

Alchil-vinil-eterul	Banda I $cm^{-1}$	Banda II $cm^{-1}$
$CH_3-O-CH=CH_2$	960	813
$RCH_2-O-CH=CH_2$	960	813, 825
$R_2CH-O-CH=CH_2$	961, 944	810, 823
$R_3C-O-CH=CH_2$	945	825



Vibrația în contrafază (50) este inactivă în infraroșu. Efectele electronice ale substituenților asupra acestui mod de vibrație sînt similare cu cele descrise la grupa vinil. În acest caz apare, de asemenea în regiunea 1785-1790  $cm^{-1}$ , banda caracteristică a armonice. În tabela III.30 se redau frecvențele vibrației de deformare în afara planului a grupeii  $=CH_2$  într-o serie de compuși rezultați teoretic prin disubstituția asimetrică a etilenei.

În compașii cu substituenți nepolari sînt grupe nepolare, deci radicalii hidrocarburici, învinilici este plasat între 885 și 890  $cm^{-1}$ . Atomii de hidrogen sînt grupat în poziția  $\alpha$  față de grupa vinil (poziția  $\beta$  este ocupată de substituenți nepolari) față de hidrocarburi corespunzătoare. Dacă grupul vinilic este direct legat de grupa viniliden, frecvența de deformare este de 10  $cm^{-1}$ . Doi atomi de clor scad frecvența cu circa 20  $cm^{-1}$ , iar doi atomi de fluor cu 10  $cm^{-1}$ , în timp ce doi atomi de fluor provoacă o scădere a frecvenței de 80  $cm^{-1}$ . Efectul exercitat de halogenul din poziția  $\alpha$  (alil) și al grupului vinilic legat direct de atomul de carbon al legăturii duble par să se compenseze în  $F_3C-CBr=CH_2$  în care frecvența crește numai cu circa 40  $cm^{-1}$ .

Grupa  $C=O$  are același efect ca și grupa vinil și duce la o mărire a frecvenței cu circa 40  $cm^{-1}$  față de hidrocarburi. În esteri, frecvența crește cu circa 50  $cm^{-1}$ , iar în acizi, cu circa 55  $cm^{-1}$  [126].

**Etilenele disubstituite simetric**. Banda de absorbție corespunzătoare vibrației de deformare în afara planului a celor doi atomi de hidrogen din etilenele disubstituite simetric folosește în mod curent la determinarea izomerilor cis de izomerii trans ai acestor compuși. În formele trans (51) ale hidrocarburilor (R = alchil), absorbția este intensă și are loc

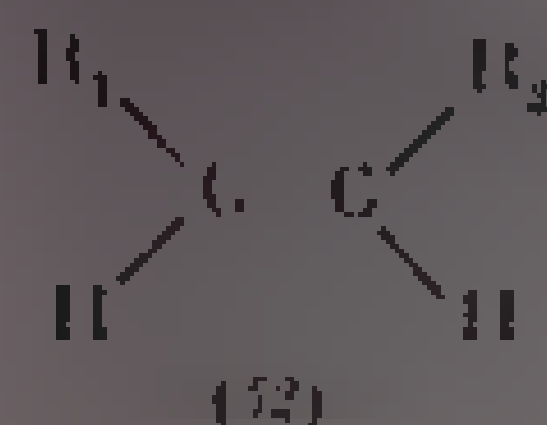
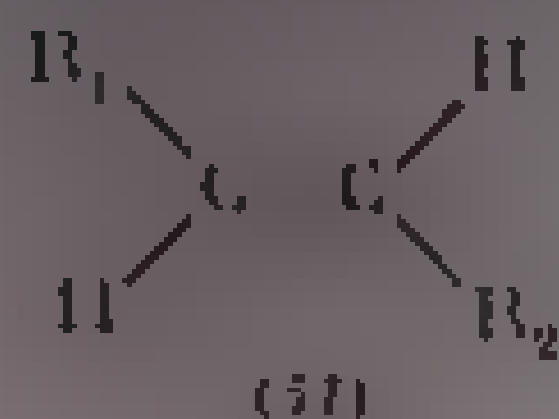
Tabela III.39

Vibrația de deformare în afara planului a grupelei  $\text{C}=\text{CH}_2$  în alchenele R, R'  $\text{C}=\text{CH}_2$

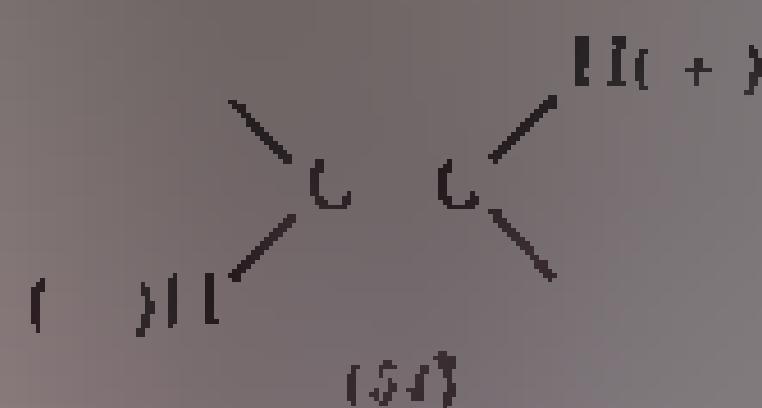
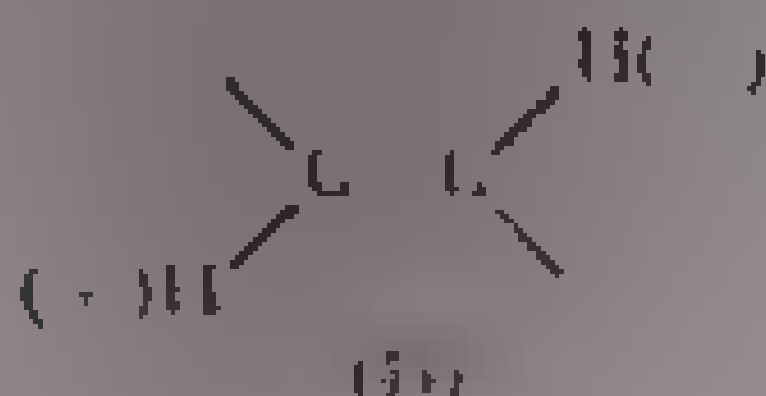
Compușul	Intervalul frecvenței, $\text{cm}^{-1}$	Valoarea medie, $\text{cm}^{-1}$	Compușul	Intervalul frecvenței, $\text{cm}^{-1}$	Valoarea medie, $\text{cm}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$	884-897	1785-1805	R		
			$\text{I}_3\text{C}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	887-897	1785-1805	Cl		
			$\text{CH}_3\text{CO}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{ClCH}_2 \end{array}$	912	182	Cl		1600
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	875	1765	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$	741	—
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	874	1768	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{ROOC} \end{array}$	939	1882
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	867	1714	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{HROOC} \end{array}$	947	1905
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$	877	1765	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{RCO} \end{array}$	930	1865
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{I} \end{array}$	804	1613 vaporii	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{NC} \end{array}$	930	1878
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{BrCH}_3 \end{array}$	896	1802	$\begin{array}{c} \text{NC} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{NC} \end{array}$	985	1970

Observație. R = alchil.

la circa  $970\text{ cm}^{-1}$ ; în formele *cis* (51) banda este foarte slabă sau absentă [125, 126, 129-131]:



**Izomerii trans.** Dintre cele două moduri de vibrație posibile în configurația *trans*:



numai primul este activ în infraroșu. Acest mod de vibrație presupune o torsionare corespunzătoare a legăturii C—C și produce o absorbție intensă între  $965$  și  $990\text{ cm}^{-1}$  [126].

Frecvența vibrației variază foarte puțin cu lungimea catenei radicalului hidrocarbonat R, legat de dubla legătură. Intensitatea benzii variază însă invers cu masa moleculară a radicalului, R. Nefiind influențată de natura substituenților, această bandă se folosește la confirmarea structurii *trans*-alchenice. Lipsa ei din spectru este un indiciu sigur împotriva unei configurații *trans*. Deoarece banda apare într-o regiune aglomerată, atribuirea necesită o confirmare în celelalte regiuni caracteristice alchenelor (—CH și C=C). Banda folosește și în determinări cantitative; intensitatea ei în *trans*-alchene este de circa 110 unități. Este important de menționat că măsurarea intensității (aditive) poate fi folosită la stabilirea proporției de duble legături în catene [a fost utilizată în acest fel la stabilirea gradului de nesaturare în acizi (v. acolo), terpenoide, carotinoide etc. sau pentru a urmări mersul reacțiilor de polimerizare a stirenului, butadienei etc].

Tabela III, 31

Frecvențe de deformare în afara planului la  $\text{CH}$  și C=C în *trans*-alchene [126]

	Izomer <i>cis</i> $\text{cm}^{-1}$	Izomer <i>trans</i> $\text{cm}^{-1}$
Hex-2-en	965	978
Hept-2-en	965	978
Oct-2-en	965	978
2,2,5,5-Tetrametil- hex-2-en	965	978

În tabela III, 31 sînt redate frecvențele de deformare în afara planului ale legăturilor —CH ale citorva *cis*- și *trans*-alchene, iar în tabela III, 32, ale unor *trans*-etilene disubstituite.

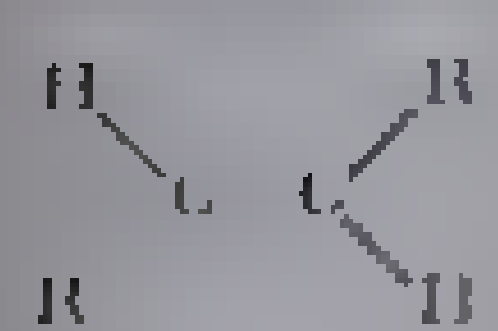
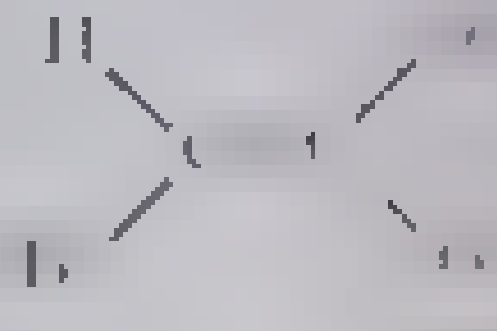


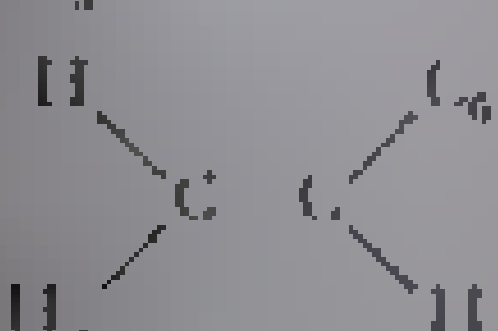
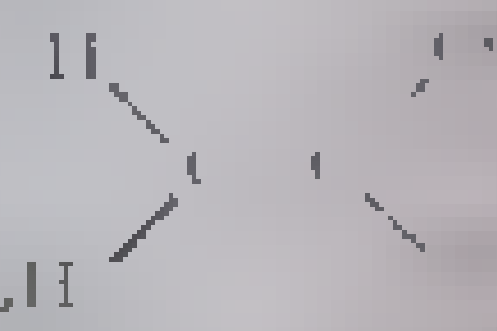
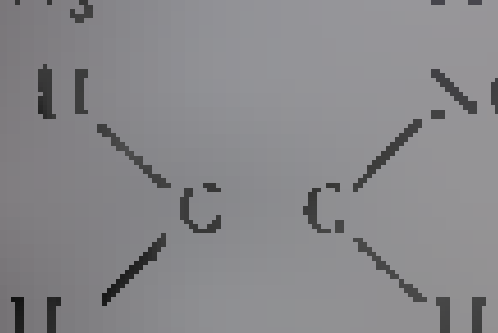

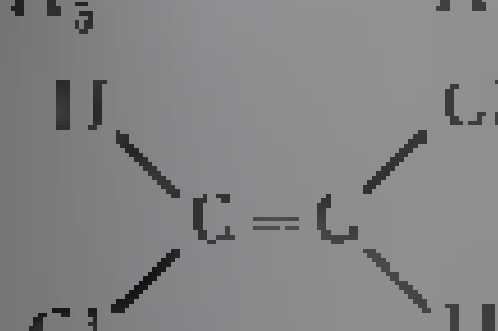
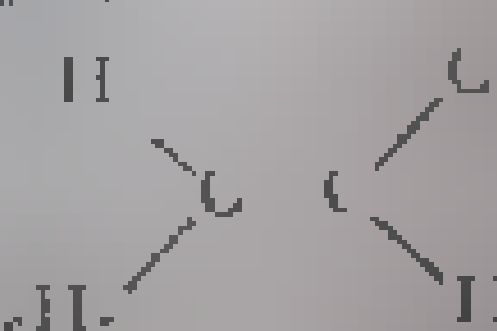
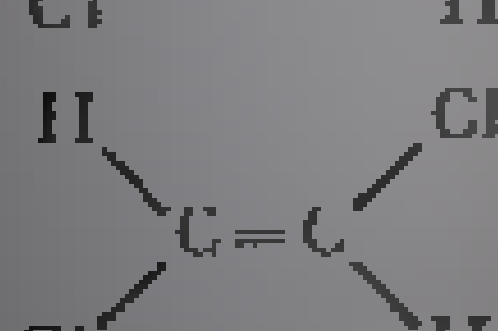
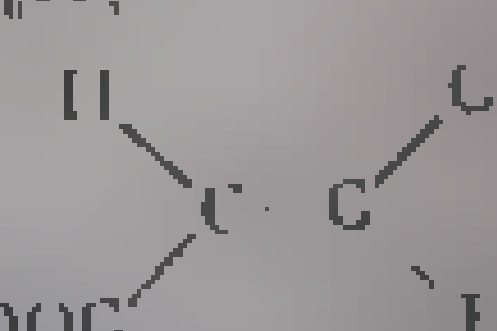
În tabela III, 32 sînt redate frecvențele de deformare în afara planului ale legăturilor —CH ale citorva *cis*- și *trans*-alchene, iar în tabela III, 32, ale unor *trans*-etilene disubstituite.

Izomerii *cis* au o bandă de deformare în afara planului la  $675\text{--}725\text{ cm}^{-1}$  [125—127]. Poziția acestei benzi este variabilă și atribuirea nesigură, deoarece se poate confunda ușor cu alte absorbții din această regiune.

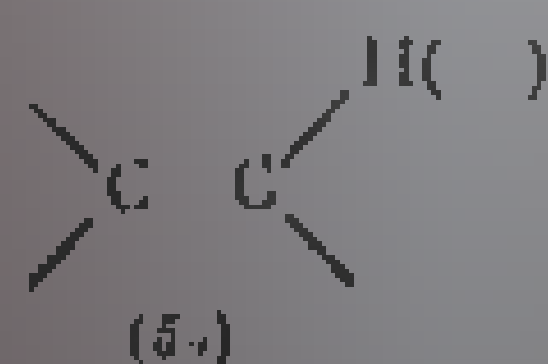
**Etilenele trisubstituite**  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ . Vibrația de deformare în afara planului la singurul atom de hidrogen de la dubla legătură

Tabela III.52

Frecvența de deformare în afara planului în etilene disubstituite (*trans*) [126]

Formula	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Formula	Frecvența $\text{cm}^{-1}$
	912-914		
	919		
	918		
	964-917		972 (amăr 983)
	911		912
	812		976

a etilenelor trisubstituite este o legănare deasupra și dedesubtul planului legăturii (55):



La hidrocarburi, vibrația are frecvența cuprinsă între 800 și 840  $\text{cm}^{-1}$  [121]. Specificitatea acestei vibrații este mai mică decât în cazurile precedente. Banda corespunzătoare poate folosi la deosebirea alchenelor trisubstituite,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$  de alchenele tetrasubstituite  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ , cum și la unele dozări în amestec [132, 133].

Armonica acestei benzi (800-840  $\text{cm}^{-1}$ ) apare la 1600-1680  $\text{cm}^{-1}$  [126, 127].

Poziția benzi variază foarte mult cu natura substituenților atunci când R nu este un rest hidrocarbonat. Substituenți polari provoacă modificări mai pronunțate decât în etenele mono- și disubstituite.

3. *Alte vibrații ale alchenelor.* Etilenele tetrasubstituite  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$ , în care unul din substituenți este o grupă  $\text{CH}_3$ , au o bandă la 1155  $\text{cm}^{-1}$  atribuită unității  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$  [133].

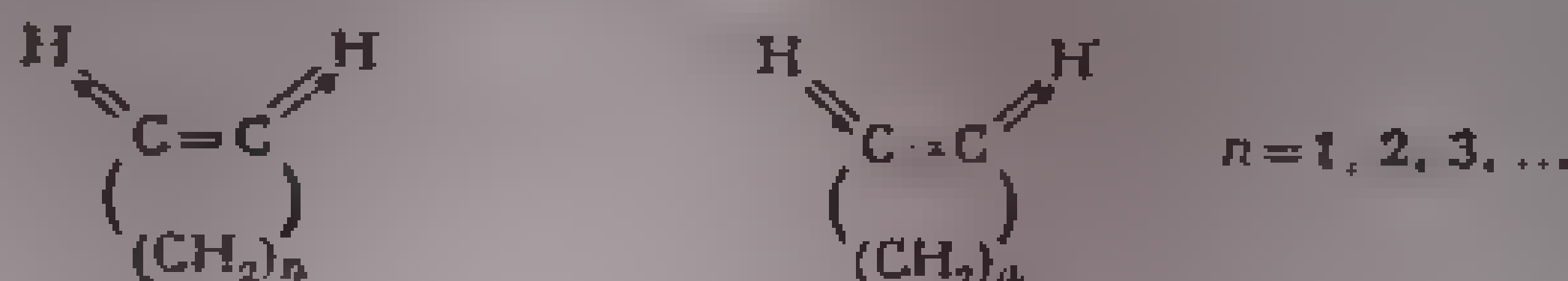
Vibrația grupelor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  din partea saturată a moleculei este influențată numai dacă se află în imediata vecinătate a dublei legături. Efectul constă într-o scădere a frecvențelor de deformare a acestor grupe. Astfel, pe benzile  $\delta\text{CH}_2$  și  $\delta\text{CH}_3$  de la  $1450-1475\text{ cm}^{-1}$  apar inflexiuni la  $1430-1450\text{ cm}^{-1}$ .

Banda vibrației de valență simetrică a grupei  $\text{CH}_3$  se dedublează printr-un efect de rezonanță, dar valoarea medie rămâne  $2872\text{ cm}^{-1}$  [131].

## 2. Cicloalchene

### a. Alchene monociclice

Dubla legătură din cicloalchene corespunde tipului de *cis*-etilene disubstituite simetric (v. p. 236 și tabela III. 21).



Legăturile  $\text{C}=\text{C}$  și  $\text{C}-\text{H}$  prezintă modurile normale de vibrație ale alchenelor. Frecvențele și intensitatea absorbțiilor variază, însă, cu mărimea inelului.

a. **Vibrația de valență  $\text{C}=\text{C}$ .** Frecvența normală a vibrației de valență  $\text{C}=\text{C}$  din *cis*-alchene este de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . În cicloalchene cu inele de șase, șapte și opt atomi, frecvențele sînt foarte apropiate de această valoare (v. tabela III.33). Ciclohexena absoarbe la  $1649\text{ cm}^{-1}$ , iar *cis*-ciclooctena, la  $1648\text{ cm}^{-1}$  [135]. La ciclopentenă frecvența scade la  $1611\text{ cm}^{-1}$ . Este interesantă comportarea ciclurilor cu trei și patru atomi: în timp ce frecvența din ciclopropenă scade la  $1611\text{ cm}^{-1}$ , la ciclobutenă scade la  $1566\text{ cm}^{-1}$  [136]. Dacă în ciclurile cu mai mult de cinci atomi în cicluri ar fi de așteptat ca în *cis*-alchene să apară o bandă de valență  $\text{C}=\text{C}$  în jurul de trei atomi. În ciclobutenă apare deci o bandă de valență  $\text{C}=\text{C}$  la o frecvență se datorește scăderii constante a frecvenței pentru o distanță  $\text{C}=\text{C}$  mai lungă decât în *cis*-alchene [137]. Fenomenul este explicabil, dat fiind

Tabela III.33  
Frecvențele  $\nu(\text{C}=\text{C})$  și  $\nu(\text{C}-\text{H})$  în cicloalchene, în  $\text{cm}^{-1}$  [135]

cicloalchena	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}-\text{H})$		$\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$ (în cicloalchene)
		sim	asim	
Ciclopropenă	1611	3076	—	1730
Ciclobutenă	1566	3048	3126	1678
Ciclopentenă	1611	3041	—	1657 (R) <sup>1</sup>
Ciclohexenă	1649	3021	3067	1651 (R)
Cicloheptenă	1640	3020	3059	—
<i>cis</i> -Ciclooctenă	1648	3010	3053	—
<i>cis</i> -Butenă-2	1638	3023	—	1654

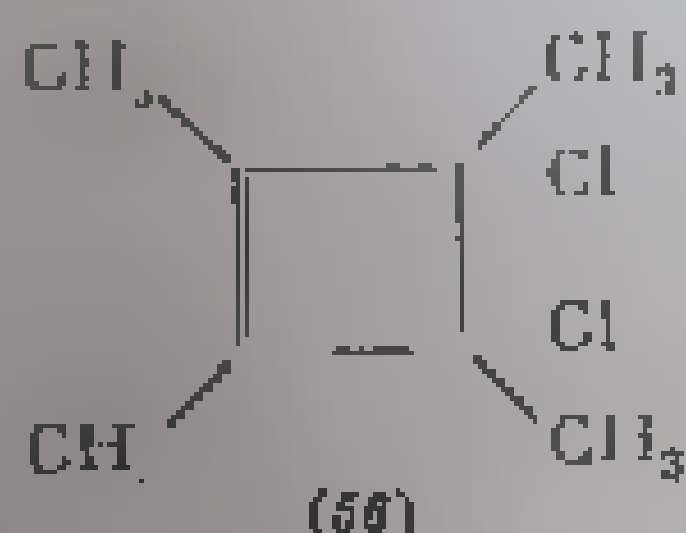
<sup>1</sup> (R)=activ în Raman.

caracterul special al legăturilor C—C, cum și interacțiunile care pot avea loc transnuclear. În seria cicloaleanilor, ciclobutanul are de asemenea o comportare deosebită (v.p. 222).

Este, de asemenea, interesantă variația mărimumi benzile  $\nu_{C=C}$  în funcție de mărimea inelului cicloalchene: interdistanțele de de 10 cm<sup>-1</sup> în octenă la ciclohexenă, este aceeași în ciclohexenă și cicloheptenă și de 10 cm<sup>-1</sup> în ciclobutenă; la ciclopropenă revine la valoarea din ciclohexenă. Aceste observații sunt în evidență încă o dată comportarea inelului cicloalchenic din ciclul de patru atomi, cum și influența substituenților asupra frecvenței unghiurilor dintre valențe.

În compușii cu inel ciclopropanic s-au observat benzile  $\nu_{C=C}$  mai înalte; astfel acidul sterculic prezintă o bandă  $\nu_{C=C}$  la 1698 cm<sup>-1</sup> care a fost atribuită vibrației  $\nu_{C=C}$ , iar 1,2-dimetilciclopropanul prezintă o bandă la 1898 cm<sup>-1</sup> [138]. S-ar părea că grupele alchil au o influență puternică asupra vibrațiilor acestei legături.

Un efect analog se observă la metil-ciclolobutenă și tetrametil-3,4-diclor-ciclolobutena (56) are frecvența  $\nu_{C=C}$  la 1651 cm<sup>-1</sup> [139]. Această frecvență se înregistrează și la dimerii *sîn* și *anti* ai tetrametil-ciclobutadienei (v.p. 252).



O creștere importantă a frecvenței  $\nu_{C=C}$  se observă și la metil-cicloalchene cu inele netensionate [140]. Astfel, 1-metil-ciclopentena are frecvența dublei legături la 1658 cm<sup>-1</sup> față de 1611 cm<sup>-1</sup> din ciclopentenă, iar 1-metil-ciclohexena, la 1674 cm<sup>-1</sup> față de 1649 cm<sup>-1</sup> din ciclohexenă; 1-butil-cicloheptena absoarbe la 1673 cm<sup>-1</sup> [140] și o serie de alchil-cicloheptene, în care R = CH<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, au frecvența  $\nu_{C=C}$  de 1670 cm<sup>-1</sup> [141, 142].

Pentru influența altor substituenți asupra vibrației dublei legături în cicloalchene, v. „Derivați halogenați”, „Acizi organici” etc.

**b. Vibrații de valență  $\nu_{C-H}$ .** Frecvența vibrației de valență a legăturii C—H din cicloalchene crește pe măsură ce inelul cicloalchene se măsoară. În seria ciclohexenă, ciclopentenă, ciclobutenă, frecvența crește de la 3017 cm<sup>-1</sup> în ciclohexenă la 3045 cm<sup>-1</sup> în ciclopentenă și 3060 cm<sup>-1</sup> în ciclobutenă [140, 143]. Variația frecvenței vibrației de valență C—H și

C—H cu creșterea numărului de atomi de carbon din inel a folosit în multe lucrări la stabilirea mărimii inelului cicloalchene (un exemplu v. la p. 251).

Aparatele cu rezoluție spectrală bună au permis identificarea celor două moduri de vibrație de valență C—H: vibrația simetrică cu frecvență mai joasă și vibrația asimetrică cu frecvență mai înaltă. În tabela III.33 sunt redată frecvențele modurilor de vibrație  $\nu_{C-H}$  sim și  $\nu_{C-H}$  asim ale cicloalchenelor din seria omologă, de la ciclopropenă la ciclooctenă; pentru comparație s-au redat și frecvențele *cis*-butenei-2 [135]. Benzile de frecvență joasă, în general mai intense, au fost atribuite vibrației simetrice. Benzile vibrațiilor asimetrice



au frecvență mai înaltă și sînt foarte slabe. Ele sînt practic nedecelabile în ciclopentenă și ciclopiopenă [135]. Vibrația simetrică arată o variație mai mică la modificarea numărului de atomi de carbon din ciclu; vibrația asimetrică pare să varieze mai caracteristic deși, în unele cazuri, pozițiile nu sînt precizate.

c. **Vibrații de valență  $\text{CH}_2$ .** Frecvențele vibrațiilor de valență ale grupelor  $\text{CH}_2$  din cicloalchene sînt comparabile cu ale celor din compuși alifatici [144]. Ciclohexena absoarbe la  $2851$  și  $2927 \text{ cm}^{-1}$ , iar ciclopentena, la  $2853$  și  $2939 \text{ cm}^{-1}$ .

d. **Vibrații de deformare  $\text{CH}_2$ .** Compuși cicloalchenici prezintă absorbții corespunzătoare vibrațiilor  $\delta\text{CH}_2$  la frecvențe mai joase decît catenele polimetilenice normale [145, 146]. Astfel, în ciclohexenă apare o singură bandă la  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . În *cis*-ciclooctenă și *cis*-ciclodecenă apar două benzi, la  $1465 \text{ cm}^{-1}$  și  $1450 \text{ cm}^{-1}$ . În *trans*-ciclooctenă și *trans*-ciclodecenă apare numai banda de la  $1450 \text{ cm}^{-1}$  [145].

250

### b. Alchene bi- și policiclice

În general, frecvențele de vibrație ale legăturilor  $\text{C}=\text{C}$  și  $=\text{C}-\text{H}$  din înțele biciclice și policiclice sînt mai joase cu  $10-40 \text{ cm}^{-1}$  decît cele din alchenele monociclice [135]. Legăturile  $\text{C}-\text{H}$  de la capetele de punte tensionate au o comportare deosebită (v. p. 231).

În continuare se prezintă cîteva sisteme bi- și policiclice nesaturate caracteristice.

**B i c i c l o-[3,2,0]-h e p t e n a-2** (57) are frecvența dublei legături la  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , apropiată de valoarea din ciclopentenă ( $1611 \text{ cm}^{-1}$ ) [147].

**B i c i c l o-[3,2,0]-h e p t a d i e n a-2,6** (58) prezintă două absorbții în regiunea de valență  $\text{C}=\text{C}$ ; prima, la  $1557 \text{ cm}^{-1}$ , și a doua, la  $1605 \text{ cm}^{-1}$ . Este de remarcat că aceste benzi au frecvențe corespunzătoare celor din inelele condensate de cinci, respectiv patru atomi de carbon. Faptul că absorbțiile apar distinct arată că interacțiunea mecanică a celor două moduri de vibrație este foarte slabă [147].



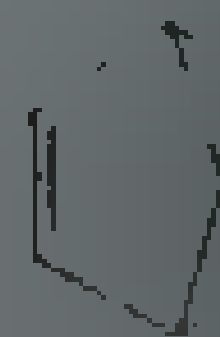
(57)



(58)



(59)



(60)

**B i c i c l o-[2,2,1]-h e p t e n a-2** și **b i c i c l o-[2,2,1]-h e p t a d i e n a-2,5**, prezintă următoarele caracteristici. În bicyclo-[2,2,1]-heptenă-2 (59), frecvența  $\nu\text{C}=\text{C}$  scade la  $1568 \text{ cm}^{-1}$  față de  $1611 \text{ cm}^{-1}$  din ciclopentenă [148, 149].

**B i c i c l o-[2,2,1]-h e p t a d i e n a-2,5** (60), mai tensionată, absoarbe la  $1550 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvențele din aceste sisteme se apropie de cele din ciclobutenă sau din sistemele condensate, cu inele ciclobutenice.

Biciclo-[1,2,0]-octena-7 (61) are frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  din inelul de patru atomi la  $1560 \text{ cm}^{-1}$  [147].

Biciclo-[3,3,0]-octena-2 (62) are o bandă de  $1617 \text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare vibrației de valență a legăturii  $\text{C}=\text{C}$  din inelul de cinci atomi nelăsând

Triciclo-[3,2,1,0<sup>2,6</sup>]-deca-3,8 (dicielopentadiena) (63) are două vibrații  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  la  $1560$  și  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvența de la  $1560 \text{ cm}^{-1}$  corespunde



legăturii 8,9 din inelul bicicloheptenic, iar cea de la  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , legăturii 3,4 din inelul ciclopentenic [150].

Triciclo-[4,2,2,0<sup>2,5</sup>]-deca-3,7,9 (64) are două duble legături în inelul biciclooctadienic și o dublă legătură într-un inel de patru atomi. Spectrul prezintă două benzi (fig. III. 36) de intensitate medie, una la  $1560 \text{ cm}^{-1}$  (probabil din inelul ciclobutenic) și cealaltă la  $1590 \text{ cm}^{-1}$  [151]. Benzile dispar la complexare cu  $\text{PdCl}_2$  și în locul lor apar două benzi, la  $1412$  și  $1480 \text{ cm}^{-1}$  (regiunea caracteristică dublelor legături complexate cu  $\text{Pd}$ ) [149, 152].

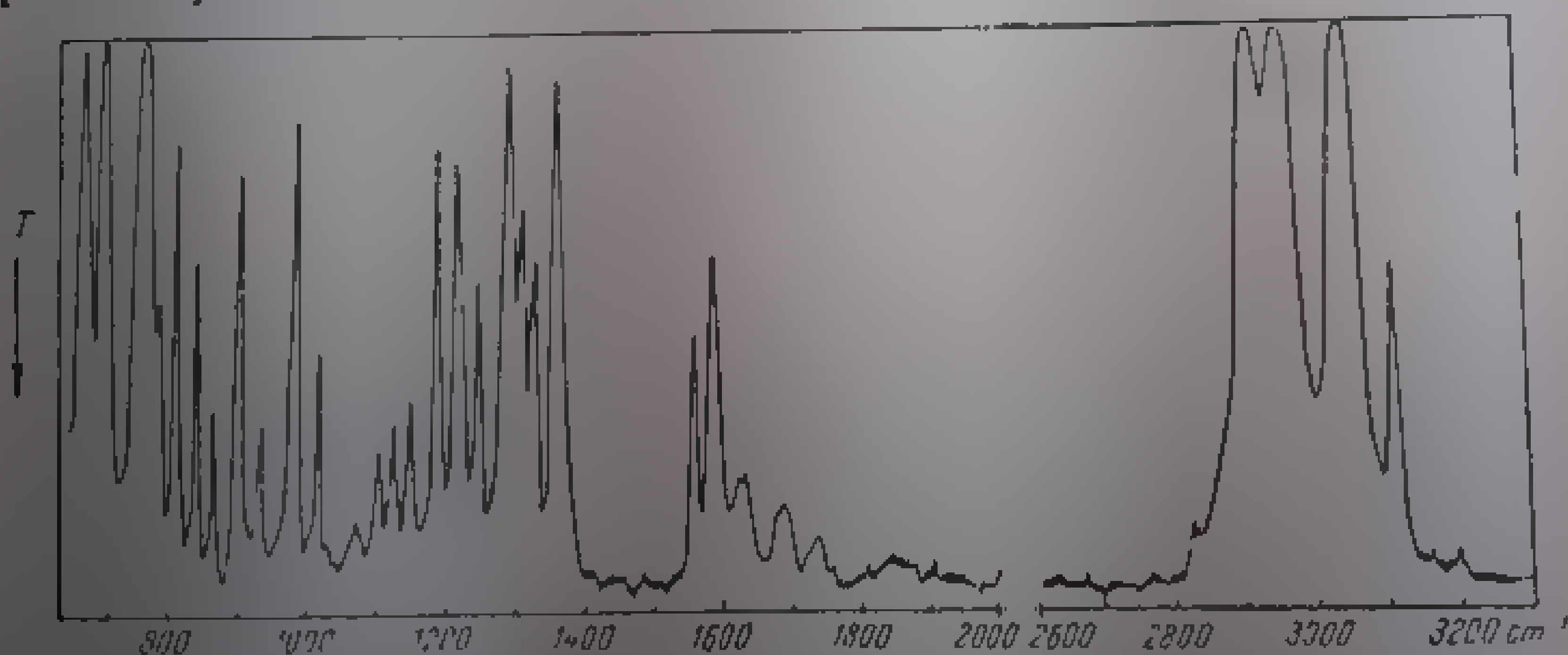
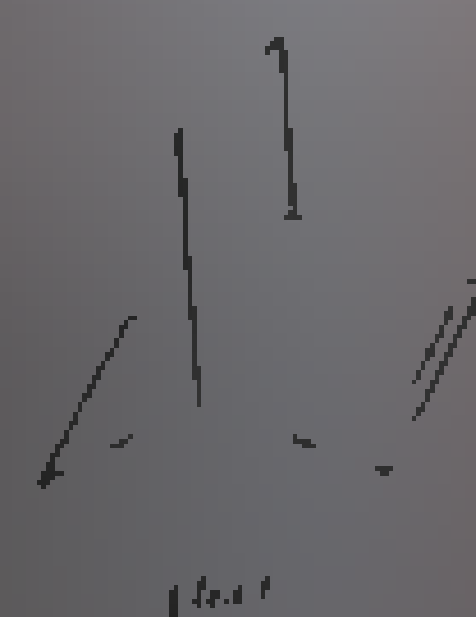


Fig. III. 36. Spectrul infraroșu al triciclo-[4,2,2,0<sup>2,5</sup>]deca-3,7,9 [148].

Legăturile  $\text{C}-\text{H}$  absorb la  $3055$  și  $3105 \text{ cm}^{-1}$ , iar legăturile  $\text{CH}$  saturate, la  $2920$  și  $2962 \text{ cm}^{-1}$ .

Triciclo-[2,2,2]-octa-2,5,7 (barilena) (65) are în regiunea dublei legături o bandă intensă la  $1577 \text{ cm}^{-1}$  și o a doua, slabă, la  $1613 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvențele  $\text{C}-\text{H}$  apar la  $3040 \text{ cm}^{-1}$  pentru legăturile  $\text{C}-\text{H}$  și la  $2950 \text{ cm}^{-1}$  pentru legăturile  $>\text{C}-\text{H}$  de la capul de punte [153].



Triciclo-[1,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octadiena-3,7 reprezintă dimerii ciclobutadienei, constituiți din trei inele de patru atomi condensate, care pot adopta o configurație *sin* (66) sau *anti* (67). Frecvența dublelor legături din inelele

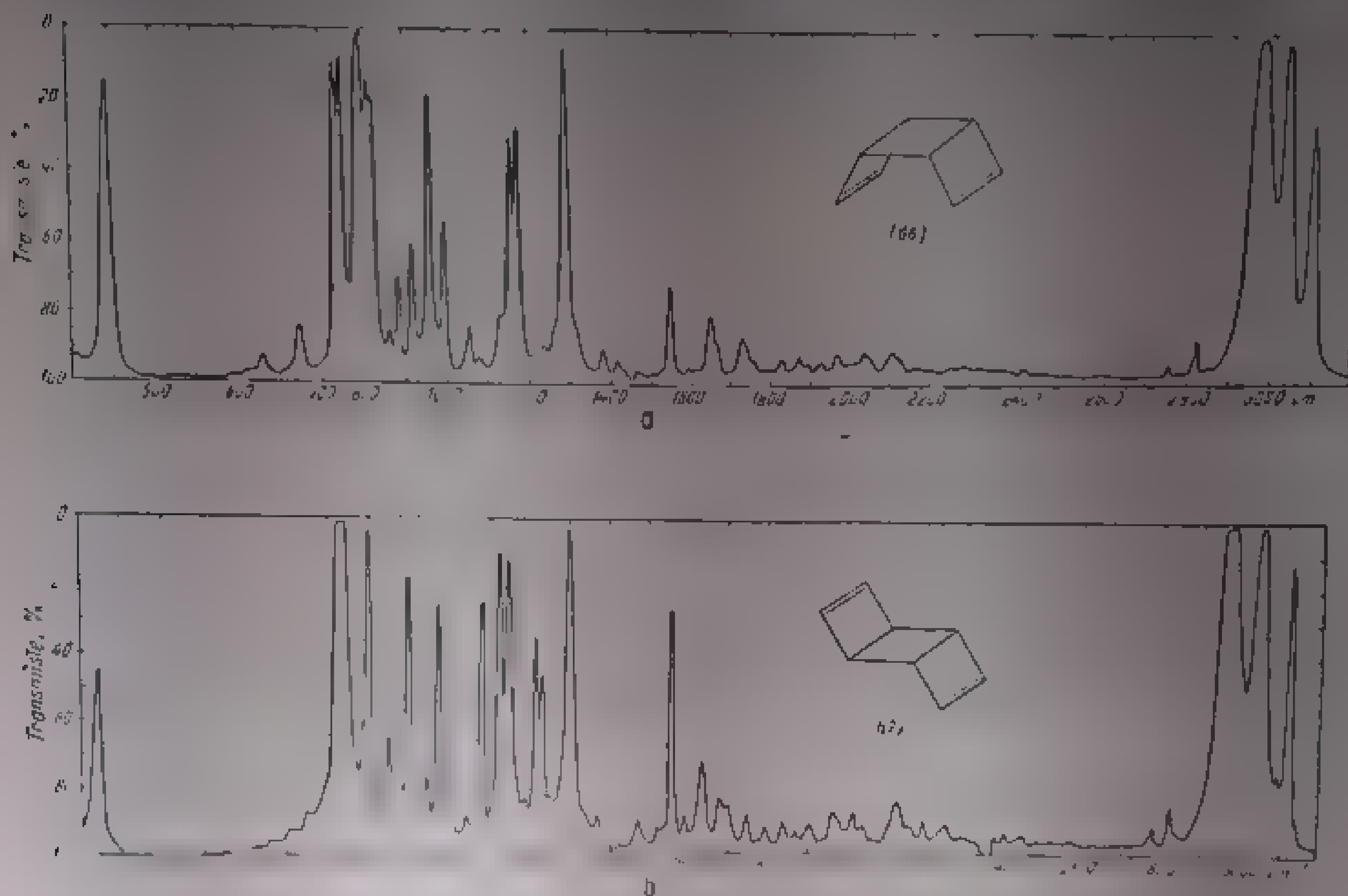


Fig. 111. 37. Spectrul infraroșu al triciclo-[1,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octadienei 3,7.  
forma *sin* (66); b — forma *anti* (67).

ciclobutenice laterale este apropiată de cea din ciclobutenă: 1515 cm<sup>-1</sup> în stereozomerul *sin* și 1505 cm<sup>-1</sup> în izomerul *anti* [154, 155] (fig. 111.37).

Octametil-triciclo-[4,2,0,0<sup>2,5</sup>]-octadienele (dimerii *sin* și *anti* ai tetrametil-ciclobutadienei) [139, 156] prezintă frecvențele  $\nu_{C=C}$  la 1684 cm<sup>-1</sup> în izomerul *sin* (68) și 1681 cm<sup>-1</sup> la izomerul *anti* (69).



### 3 Hidrocarburi nesaturate cu mai multe duble legături

Duplele legături din hidrocarburi pot fi izolate (70), conjugate (71) sau cumulate (72):



Influența reciprocă între dublele legături este cu atât mai puternică cu cât ele sînt mai apropiate una de alta. În compuşii cu dublele legături izolate, această influență este practic neglijabilă.

Din punct de vedere vibrațional, alchenele cu duble legături izolate prezintă caracteristicile compuşilor cu o singură dublă legătură. Datorită activității, intensitatea benzilor crește o dată cu numărul de duble legături în moleculă.

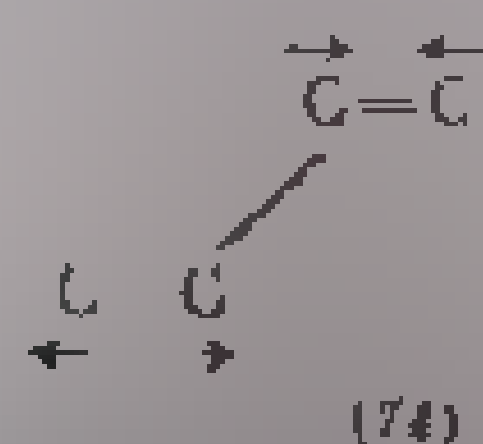
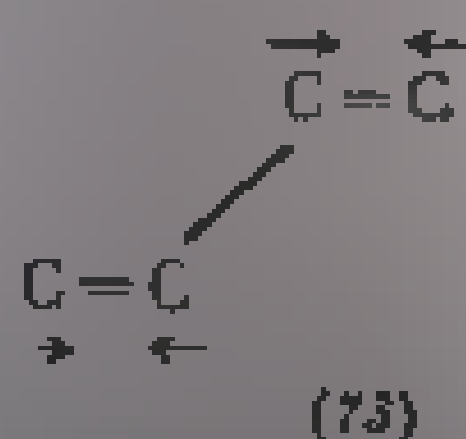
### a. Alchene cu duble legături conjugate

În spectrele dienelor și polienelor cu duble legături conjugate, se observă deplasări de frecvențe caracteristice față de spectrele alchenelor cu duble legături izolate.

Între electronii  $\pi$  ai celor două duble legături învecinate există interacțiuni conjugate care duc la micșorarea ordinului legăturii duble  $C=C$  și la creșterea ordinului legăturii simple  $C-C$  [157].

Benzile de absorbție ale legăturilor duble îndreptate în același sens sunt caracterizate separat și sistemul  $C=C-C-C$  se manifestă ca un ansamblu vibrațional unitar. Prin urmare, un sistem conjugat de tip butadienă prezintă două moduri de vibrație caracteristice [158-161]: vibrații de valență  $C=C$  în regiunea  $1600\text{ cm}^{-1}$ , vibrații de valență  $C-H$  în regiunea  $3000\text{ cm}^{-1}$  și vibrații de deformare  $C-H$  nesaturat și saturat în regiunea  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

a. **Vibrațiile de valență  $C=C$ .** În diene și polene, vibrațiile legăturilor duble conjugate sînt strîns cuplate între ele. În *trans*-2,3-dimetil-1,3-butadienă, atomii de carbon ai celor două duble legături vibrează în fază (simetric) (73)



sau în contrafază (asimetric) (74) [159, 160]. Frecvența acestor vibrații cuplate este mai joasă decît în cazul dublelor legături izolate. În molecule cu centru de simetrie, numai vibrația asimetrică este activă în infraroșu. În 2,3-dimetilbutadienă, absorbția apare la  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Vibrația simetrică este activă în Raman ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ). În butadienă, vibrația este interzisă în infraroșu. Spectrele infraroșii și Raman ale butadienei confirmă structura centrosimetrică a moleculei cu configurație *trans* față de atomii  $C_2-C_3$  [162]. Această structură este confirmată și de rezultatele obținute prin metoda difracției electronice [157, 163]. Cele două moduri de vibrație cuplate  $\nu C=C$ , active în Raman, au frecvența de  $1643$  și  $1599\text{ cm}^{-1}$ .

Prin reducerea simetriei (de exemplu în 2-alchil-1,3-butadiene), ambele vibrații devin active atât în infraroșu cît și în Raman; în spectrul infraroșu apar două benzi în regiunea dublei legături, la  $1600\text{ cm}^{-1}$  și  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Banda vibrației asimetrice este mult mai intensă și este deplasată cu aproximativ  $30-40\text{ cm}^{-1}$  spre frecvență mai joasă față de monoalchena corespunzătoare [158]. Cea de-a doua bandă este mai puțin intensă.

Pentru o serie de 2-alkil-1,3-butadiene [164], frecvențele vibrațiilor asimetrice sînt redată în tabela III.34.

Intensitatea benzii corespunzătoare vibrației simetrice  $\nu_{C-C}$  crește pe măsură ce volumul grupei alkil din poziția 2 se mărește.

Tabela III.34

Frecvențe  $\nu_{C-C}$   
în 2-alkil-butadiene-1,3 [164]  
 $CH_2=C-CH=CH_2$

R

R

 $\nu_{C-C}$  (sim) $\nu_{C-C}$  (asim)

1642s

1595t

1633s

1590t

1632

1590

1611s

1615

1635

1595t

1612s

1596t

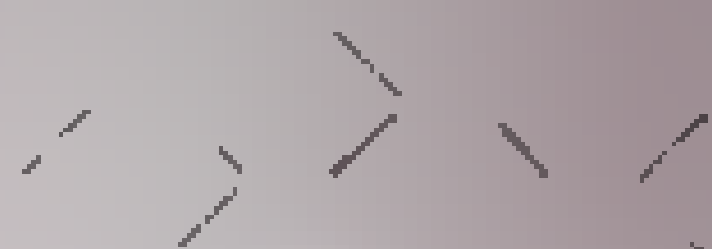
Observații: s - slab, t - intens

La poliene s-a remarcat că prin mărirea numărului de duble legături conjugate se mărește și numărul de benzi din regiunea  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ . În seria polienelor cu formula generală  $CH_3(CH=CH)_nCH_3$ , în care  $n=2,3,4$ , banda cea mai intensă are frecvența apropiată de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Deși nu s-a putut stabili o relație între numărul de benzi, frecvența lor și numărul de duble legături conjugate, s-a stabilit, pe baza unor constatări empirice, că dienele au două benzi, trienele au trei și tetraenele au patru benzi în această regiune [165].

Un factor esențial în determinarea numărului de benzi  $\nu_{C-C}$  active în infraroșu îl constituie configurația geometrică a polienei. Dublele legături pot exista în configurații *trans-trans* (75), *cis-cis* (76) sau *trans-cis* (77).



(75)



(76)



(77)

Analiza vibrațională a dienei și tetraene a folosit la atribuirea configurației acestor molecule. La 1,3,5-hexatrienă [166], dintre cei trei isomeri posibili forma *trans-trans* poate avea o singură vibrație activă în infraroșu. S-a atribuit acestei vibrații dubletul intens de la  $1601$  și  $1644\text{ cm}^{-1}$ , care apar ca două benzi slabe, care apar la  $1592$  și  $1675\text{ cm}^{-1}$ , sunt atribuite vibrațiilor de frecvență joasă. Izomerii *cis* și *trans-cis* au două benzi activabile. 2,4,6-octatriena [166] absoarbe la  $1601$ ,  $1644$  și  $1675\text{ cm}^{-1}$ . Banda intensă de la  $1631\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor  $\nu_{C-C}$  (v. tabela III.35).

Conjugarea *en-ină* provoacă o mișcare a frecvenței cu  $30-35\text{ cm}^{-1}$ . Vinyl-etenă absoarbe la  $1600\text{ cm}^{-1}$  [160].

b. Vibrația de valență  $-C-H$ . În 1,3-butadienă [166,167], vibrația asimetrică a legăturilor  $C-H$  din grupa  $-CH_2$  are frecvența de  $3100\text{ cm}^{-1}$  (în monoalchene între  $3070$  și  $3095\text{ cm}^{-1}$ ). În 1,3,5-hexatrienă se atribue acestei vibrații dubletul de la  $3092-3102\text{ cm}^{-1}$ , iar în 1,3,5,7-octatetraenă, banda de la  $3070\text{ cm}^{-1}$  [166].

Vibrația de valență  $\nu_{C-H}$  simetrică a grupeii  $CH_2$  din 1,3-butadienă are frecvența de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . În 1,3,5-hexatrienă se atribuie acestei vibrații banda de la  $2955\text{ cm}^{-1}$  [166, 167].






În structura *trans-trans* (75), vibrația legăturii  $CH$  vinilice are o frecvență mai înaltă decât vibrația legăturilor  $CH$  *trans* alchenice din interiorul catenei. Astfel, în butadienă banda corespunzătoare vibrației legăturii  $CH$  vinilice apare la  $3060\text{ cm}^{-1}$ , iar în 1,3,5-hexatrienă și 1,3,5,7-octatetraenă, la  $3040$ , respectiv  $3009\text{ cm}^{-1}$  [166, 167]. Benzile de la  $3012\text{ cm}^{-1}$  din spectrul 1,3,5-hexatrienei și  $2988\text{ cm}^{-1}$  din spectrul 1,3,5,7-octatetraenei au fost atribuite vibrațiilor de valență ale legăturilor  $CH$  *trans*-alchenice.

c. **Vibrații de deformare  $\nu_{C-H}$ .** Vibrațiile de deformare în afara planului, în fază, a grupelor  $-CH_2$  marginale au frecvențe de  $899$ , respectiv  $897\text{ cm}^{-1}$  în 1,3-butadienă și  $899$ , respectiv  $897\text{ cm}^{-1}$  în 1,3,5-hexatrienă și 1,3,5,7-octatetraenă.

Vibrația de deformare în afara planului a grupelor  $-CH_2$  (de la  $940\text{ cm}^{-1}$  în alchene) variază cu configurația grupelor și este mai degrabă polienic  $-CH-CH-CH-CH-$  [161, 166, 167]. În izomerii *trans-trans* are loc o micșorare a frecvenței și a intensității benzii, care dispare [166, 168]. Izomerul *trans* al 1,3-pentadienei [169] și al 1,1-diacetil-1,3-butadienei [170] au câte o bandă de intensitate submedie la  $949$ , respectiv  $945\text{ cm}^{-1}$ . Izomerii *cis-cis* nu absorb în această regiune; în schimb au benzi intense între  $960$  și  $970\text{ cm}^{-1}$  [170]. Izomerii *cis-trans* au o bandă între  $930$  și  $950\text{ cm}^{-1}$  [161]. 1,3,5-Hexatriena și 1,3,5,7-octatetraena absorb la  $941$ , respectiv  $954\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela III,35

Frecvențe caracteristice în di- și poliene [161]

Vibrații de,						Frecvența de grup în monoalchene
<b>Valență</b>						
$CH_2$ asim	3105,5	3090	3100	3091	3070	3075—3095
$CH_2$ sim	2959	2991	3000	2953	2955	
$CH$ vinilic		3013	3010	3010	3009	3010—3010
$CH$ <i>trans</i> alchenic				3012	2988	3010—3010
$C=C$ sim		1652		1624	1631	1640—1680
$C=C$ asim					1631	
<b>Deformație</b>						
deformație $CH_2$	1444	1419	1484	1414	1405	1410—1420
deformație $CH_2$ vinilic				1294	1279	1290—1310
legănare în plan $CH_2$		1229	1290	1255	1229	
deformație în plan $CH$ <i>trans</i> alchenic				1166	1179	1295—1310
deformație în afara planului $CH$ vinilic				1011	1007	985—995
$CH$ <i>trans</i> alchenic				941	954	960—970
$CH_2$ în fază	949	912	911	899	897	905—915
$CH_2$ <i>out</i>		578	520	658	816	



corespunzător configurației *trans-trans* [161, 166]. Vibrația de deformare, în afara planului, a legăturii  $\text{CH}$  vinilice, are frecvențe de  $1010 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

În tabela III.35 sînt comparate frecvențele caracteristice ale unor di- și poliene cu frecvențele corespunzătoare din etenă și propenă. În ultima coloană sînt redată limitele între care se găsesc aceste frecvențe la monoalcene.

### b. Diene și poliene ciclice

Ciclopentadiena [171, 172], în stare lichidă sau în soluție (fig. III.38) prezintă în regiunea vibrațiilor de valență  $\text{CH}$  din spectrul infraroșu patru benzi de absorbție, la 3040, 3071, 3100 și 3150  $\text{cm}^{-1}$ . Benzile de la 1690 și 1638  $\text{cm}^{-1}$  au fost atribuite vibrației  $\nu\text{C}=\text{C}$ .

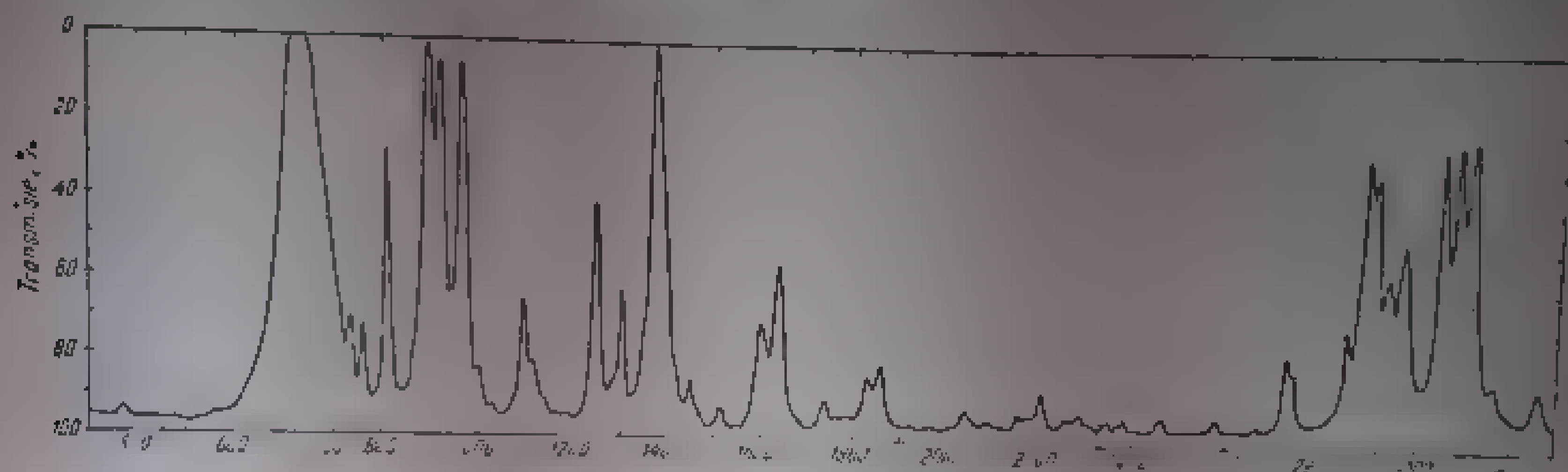
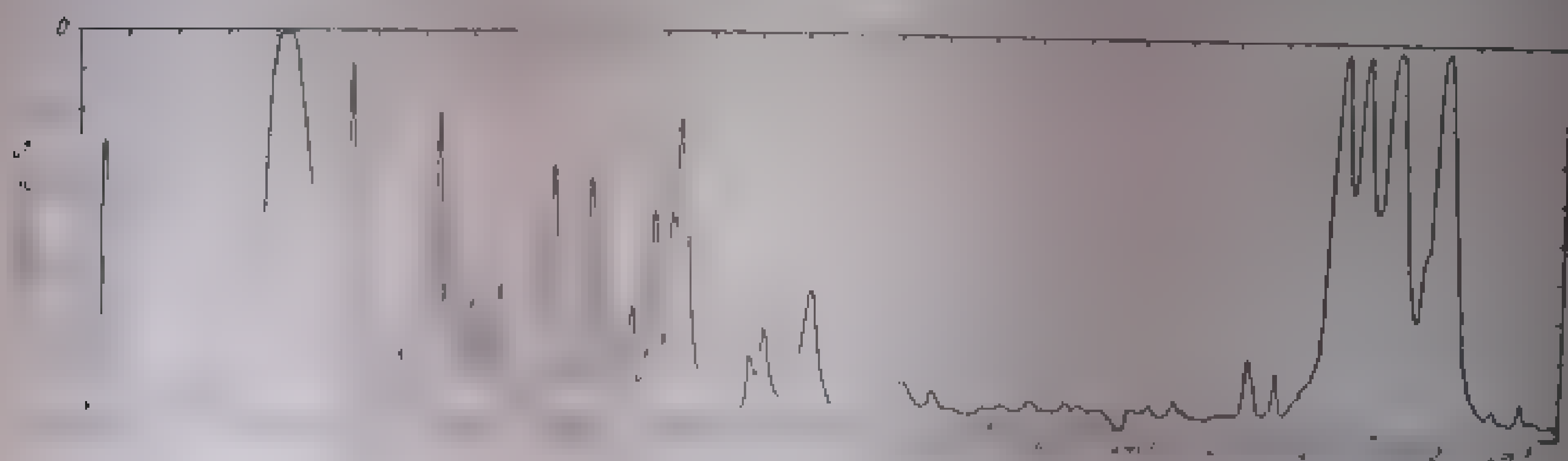


Fig. III. 38. Spectrul infraroșu al ciclopentadienei (film lichid).



a. Spectrul infraroșu al ciclohexadienei (film lichid).

Ciclohexadiena [173] prezintă în regiunea vibrațiilor de valență  $\text{CH}$  două benzi de intensitate medie, la 1580 și 1610  $\text{cm}^{-1}$ , iar în regiunea  $\text{C}=\text{C}$  două benzi intense, la 2830, 2880, 2940 și 3040  $\text{cm}^{-1}$  (fig. III. 39)

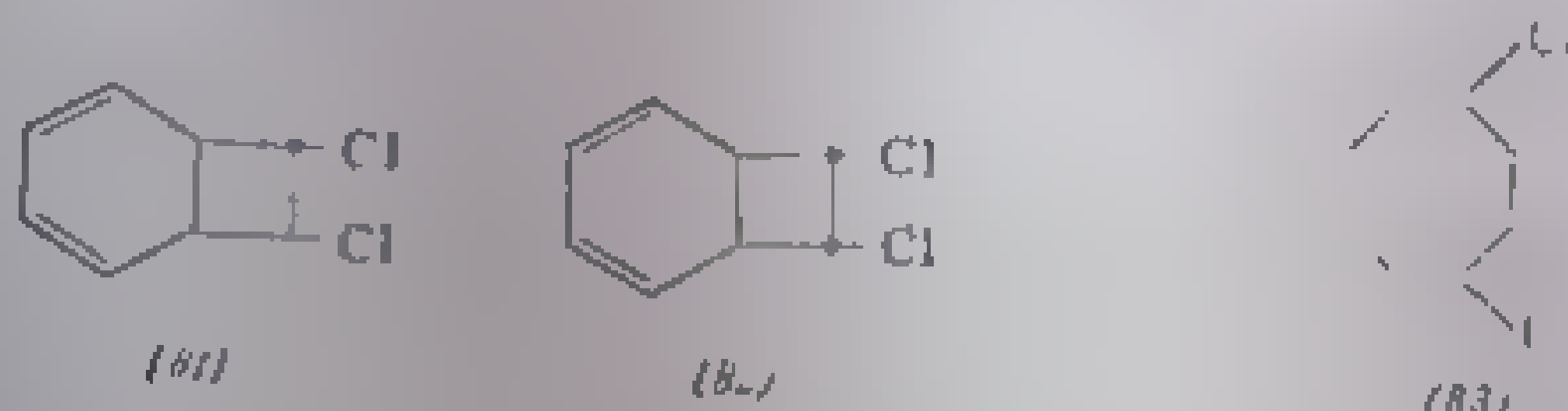
Ciclooctadiena 1,3,5 și 1,3,6 se obțin prin reducerea ciclooctatetraenei [174]



Ciclooctatriena-1,3,6 (78) conține în moleculă un sistem de duble legături conjugate și o dublă legătură izolată. Dubla legătură neconjugată are frecvența de  $1652\text{ cm}^{-1}$ . Dublele legături conjugate absorb intens în Raman, la  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

Ciclooctatriena-1,3,5 (79) este în echilibru dinamic cu 1-ciclo-[1,2,0]-octadiena-2,4 (80) [175]. În regiunea duble legături a spectrului ciclooctatrienei-1,3,5 [176] apar benzi de intensitate medie, la  $1610$  și  $1638\text{ cm}^{-1}$ , însoțite de o a treia, slabă, la  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Vibrația de valență a legăturii C-H alchenice are o frecvență de  $3010\text{ cm}^{-1}$ .

Biciclo-[1,2,0]-octadiena-2,4 (80) prezintă în regiunea duble legături, la  $1579$ ,  $1645$  și  $1710\text{ cm}^{-1}$ .



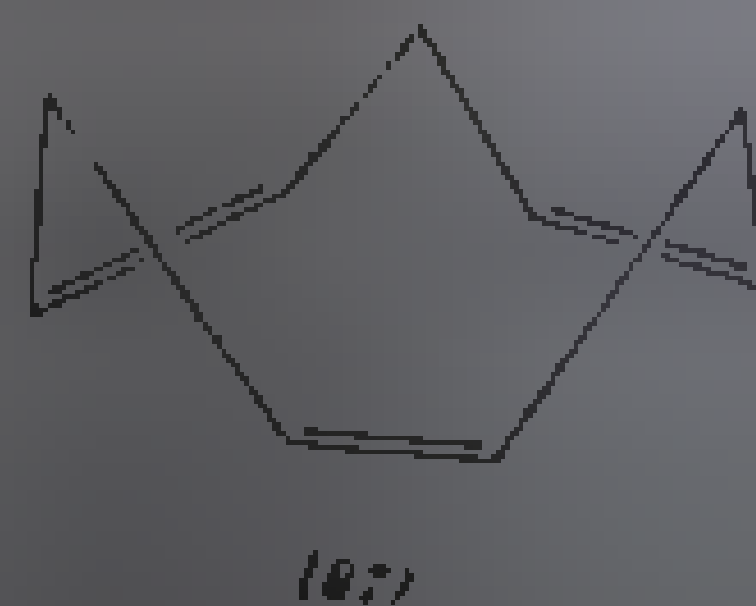
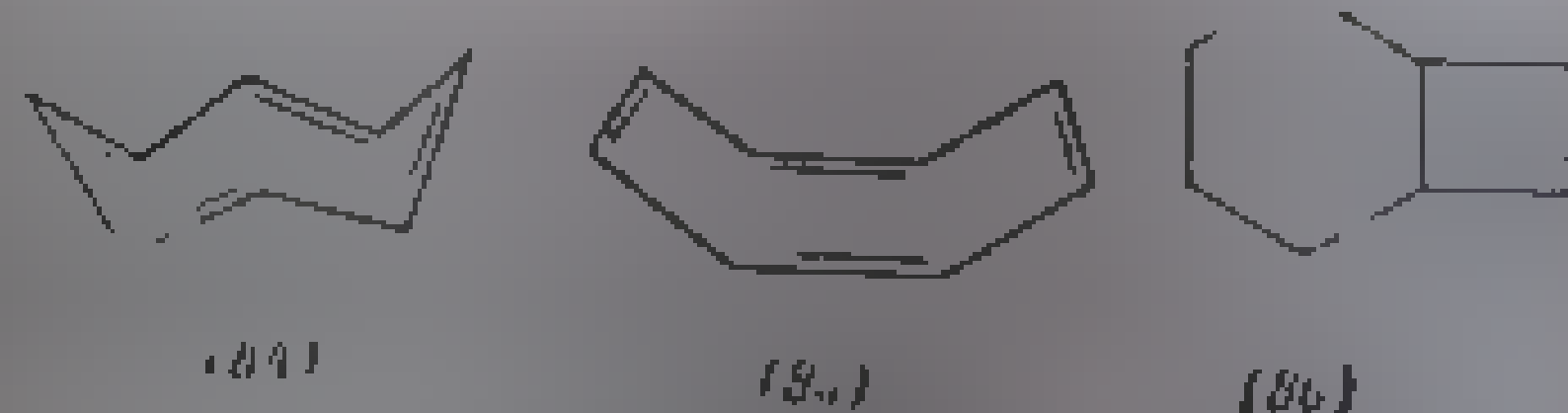
7,8-trans-Diclor-biciclo-[1,2,0]-octadiena-2,4 (81) absorbie intens la  $1586\text{ cm}^{-1}$ . În spectrul acestei substanțe mai apar două benzi, la  $1683$  și  $1737\text{ cm}^{-1}$ . Banda intensă de la  $3035\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrației de valență a legăturilor C-H alchenice [176, 177]. În stereoisomerul cis (82) aspectul spectrului în regiunile  $\nu\text{C}-\text{C}$  și  $\nu\text{C}-\text{H}$  rămâne neschimbat.

1,6-Diclor-ciclooctatriena-1,3,5 (83), cu trei duble legături conjugate, are frecvența  $\nu\text{C}-\text{C}$  la  $1610$  și  $1637\text{ cm}^{-1}$  ca și ciclooctatriena-1,3,5 [176, 177].

Banda  $\delta\text{CH}_2$  apare la  $1435\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{Cl}=859\text{ cm}^{-1}$ ).

Ciclooctatetraena și ciclooctatetraena deuterată ( $\text{C}_8\text{D}_8$ ) prezintă spectre infraroșii compatibile atât cu o conformație coroană cu simetrie  $\text{D}_4$  (84) cât și cu o conformație baie (85) cu simetrie  $\text{D}_{2d}$  [178].

Spectrul simplu al ciclooctatetraenei arată că molecula are o simetrie avansată și exclude posibilitatea unui echilibru între mai multe conformații. S-a demonstrat recent că în stare lichidă există, în proporție de 0,01%, și izomerul biciclic (86), în echilibru cu forma monociclică, dar acesta nu este decelabil în spectrul infraroșu [179]. Spectrul infraroșu al izomerului biciclic (86) determinat la  $-20^\circ\text{C}$  prezintă frecvența  $\nu\text{C}-\text{C}$  la  $1552\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{CH}$  la  $3112\text{ cm}^{-1}$  [179, a]. Prin metoda razelor X, a difracției electronice și rezonanță magnetică nucleară [179, b] s-a stabilit conformația baie cu simetrie  $\text{D}_{2d}$  a moleculei de ciclooctatetraenă.



Benzile caracteristice vibrației  $\nu\text{C}=\text{C}$  (fig. III.40) apar la  $1655\text{ cm}^{-1}$ , benzile  $\nu\text{CH}$  la  $2950$  și  $3010\text{ cm}^{-1}$  și cele corespunzătoare vibrațiilor de deformare, la  $805\text{ cm}^{-1}$ .

Ciclononatriena-1,4,7-cis-cis-cis (87), în care se admite un sistem de șase electroni  $\pi$  homoconjugat [180], prezintă frecvențele cis-alchenelor; benzile

$\nu_{\text{CH}}$  apar la 3018, 2965, 2932, 2916 și 2861  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrației  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  îi corespund benzi foarte slabe la 1675 și 1641  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrația de deformare în afara planului a legăturii C-H are frecvența de 717  $\text{cm}^{-1}$ .

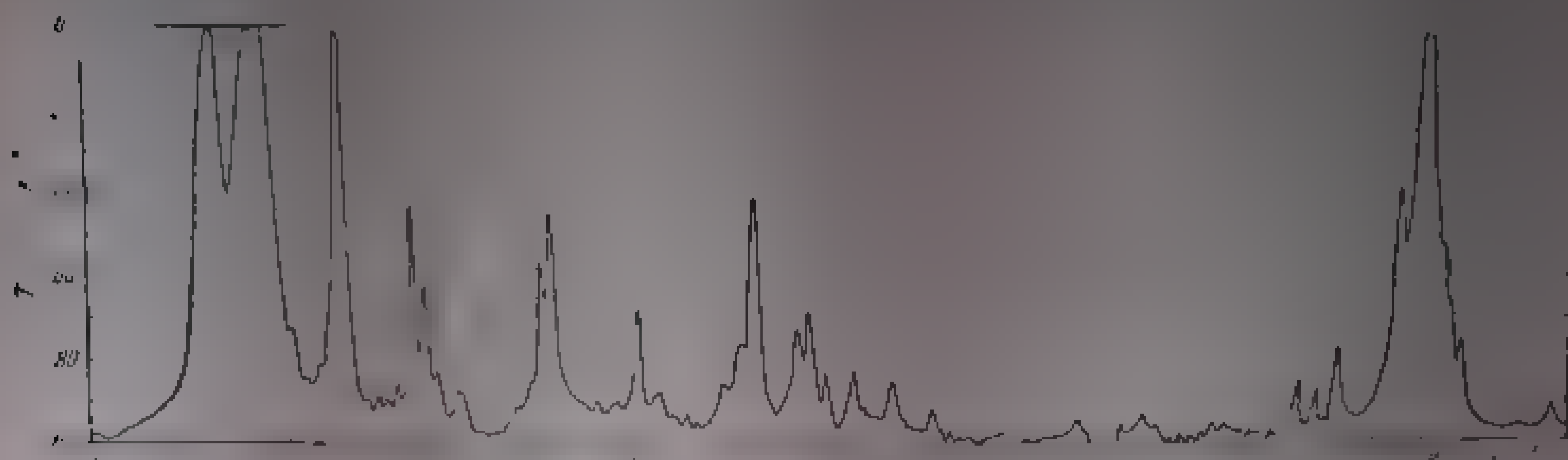


Fig. III. 40. Spectrul infraroșu al ciclooctatetraenei (film lichid).

### V c. Fulvene

Fulvene prezintă absorbții caracteristice în regiunea 1600  $\text{cm}^{-1}$  (vibrații  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), în regiunea 1360  $\text{cm}^{-1}$  (vibrații de inel fulvenic) și în regiunea 750  $\text{cm}^{-1}$  (deformații CH în afara planului) [181].

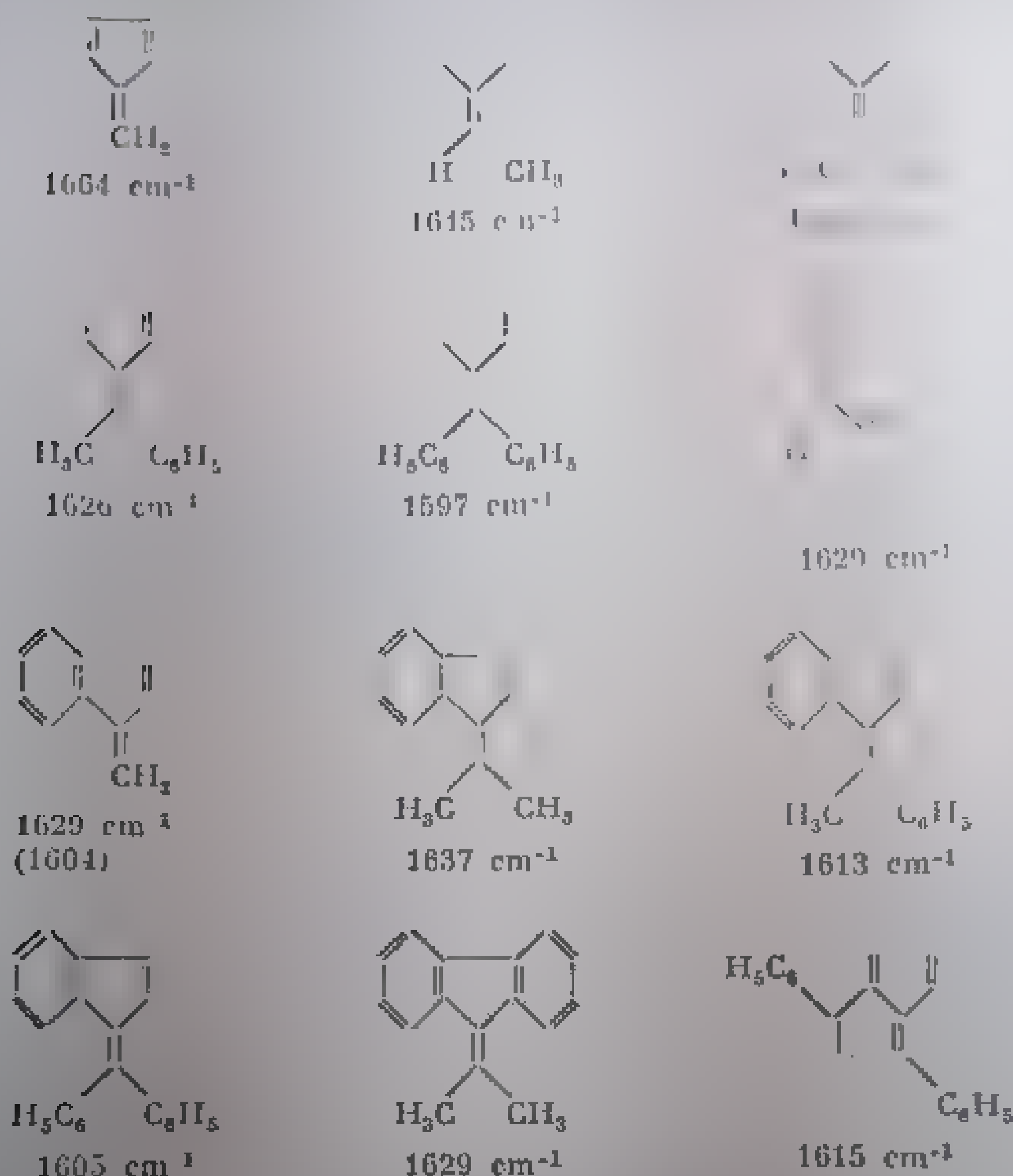
1. *Regiunea 1600  $\text{cm}^{-1}$ .* Toate fulvene (88) prezintă o bandă de absorbție intensă în jurul poziției 1600  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.36). Intensitatea mare a acestei benzi se explică prin structura dipolară (89) a legăturii exociclice [182].

Fulvena prezintă o bandă de intensitate medie la 1661  $\text{cm}^{-1}$  [183]. Prin substituirea atomilor de hidrogen cu grupe metil sau alchil, banda suferă o mică deplasare spre frecvențe mai joase: metil-fulvena și dimetil-fulvena absorb intens la 1645, respectiv

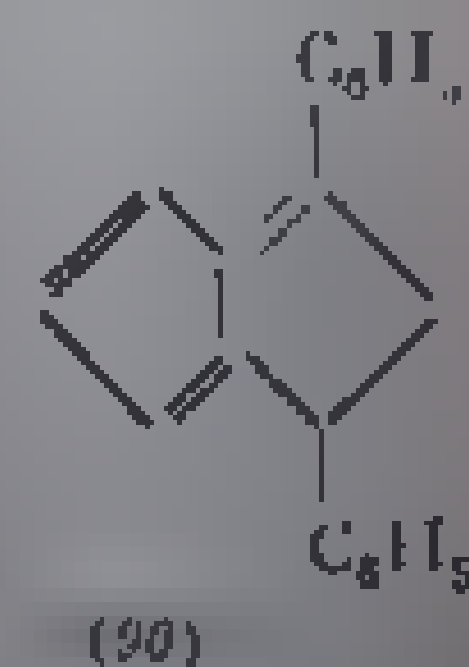
1615  $\text{cm}^{-1}$ . Presența grupelor alchil la atomul de carbon exociclic provoacă o scădere considerabilă a frecvenței. Astfel, metil-fenil-fulvena absoarbe la 1630  $\text{cm}^{-1}$ , dimetil-fulvena [184] absoarbe la 1620  $\text{cm}^{-1}$ , iar difenil-fulvena, la 1597  $\text{cm}^{-1}$ . O altă cauză a scăderii frecvenței are loc și o scădere accentuată a intensității benzi.

Conținutul molar al fulvene cu un inel aromatic (benzofulvene) scade atunci puțin frecvența 1600  $\text{cm}^{-1}$  de analogul monociclic. Dimetil-benzofulvena absoarbe la 1637  $\text{cm}^{-1}$ , și acetilfenil-benzofulvena, la 1613  $\text{cm}^{-1}$ . Intensitatea benzi rămâne medie. Difenil-benzofulvena și alți compuși similari au benzi slab de absorbție la 1605 și 1504  $\text{cm}^{-1}$ , care pot fi atribuite și vibrațiilor inelului aromatic. În general, la fulvene la care banda caracteristică lipsește sau este foarte slabă, este probabilă o neplanaritate a moleculei datorită unor factori sterici [184]. În sisteme condensate de tipul difenil-dihidropentalenei (90), sistemul fulvenic se manifestă prin frecvența joasă de la 1615  $\text{cm}^{-1}$ , datorită prezenței grupelor fenil [185].

Tabela III.36

Regiunea  $1600\text{ cm}^{-1}$  a vibrației  $\nu\text{C}=\text{C}$  în fulvene

Originea benzii caracteristice sistemului fulvenic în regiunea  $1600\text{ cm}^{-1}$ , se explică mai curînd printr-un cuplaj vibrațional la care iau parte dublele legături cu conjugare încrucișată [formula (88)] decît prin vibrația inelului de tip aromatic din formula (89). Această interpretare corespunde proprietăților fizico-chimice ale fulvenelor. Contribuția dublei legături exociclice rezultă și din faptul că în spectrele izopropil-ciclopentadienei și izopropil-indenului, compuși rezultați prin hidrogenarea dimetil-fulvenci, respectiv a dimetil-benzofulvenci, nu mai apare absorbția intensă de la  $1640\text{ cm}^{-1}$ , în timp ce banda de la  $1600\text{ cm}^{-1}$  (inel aromatic) își păstrează poziția și intensitatea.



2. *Regiunea  $1300\text{ cm}^{-1}$ .* Fulvene au o bandă intensă la  $1310-1370\text{ cm}^{-1}$ , care poate fi ușor deosebită de vibrația de deformare simetrică a grupei  $\text{CH}_3$  din această regiune. Banda apare în ciclopentadienă și în inden la aceeași frecvență și pare să fie caracteristică inelului nesaturat de cinci atomi. Fulvena

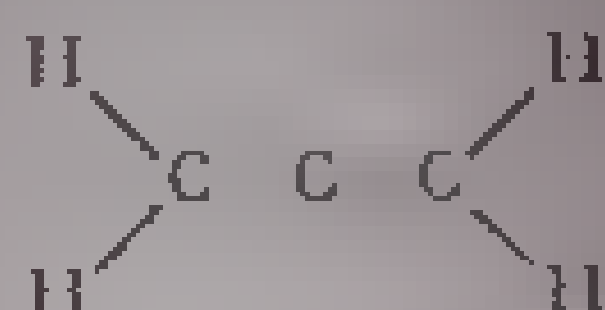
prezintă o absorbție intensă la  $1331\text{ cm}^{-1}$ , iar difenil-dihidropentalena (90) absoarbe la  $1355\text{ cm}^{-1}$  [185]. În benzofulvene, banda are o intensitate slabă.

3. *Vibrația de deformare în afara planului.* Cei patru atomi de hidrogen din inelul fulvenic se caracterizează printr-o absorbție intensă la  $762\text{ cm}^{-1}$ , comparabilă cu deformarea în afara planului a celor patru atomi de hidrogen din benzenii *orto*-disubstituiți (v. p. 272). În fulvenă, banda apare la  $765\text{ cm}^{-1}$ . Benzofulveneale substituite la atomul de carbon exociclic au benzi de intensitate medie la aproximativ  $795\text{ cm}^{-1}$ : benzofulvena la  $792\text{ cm}^{-1}$ , dimetil-benzofulvena la  $790\text{ cm}^{-1}$ , difenil-benzofulvena la  $797\text{ cm}^{-1}$  și furil-benzofulvena la  $799\text{ cm}^{-1}$ .

#### d. Hidrocarburi cu duble legături cumulate (alene)

Absorbția cea mai caracteristică din spectrul hidrocarburilor cu duble legături cumulate se datorește vibrației simetrice și asimetrice a grupeii  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ .

Alena, cel mai simplu reprezentant al clasei, are cei trei atomi de carbon coliniari și grupele  $\text{CH}_2$  dispuse în două planuri perpendiculare între ele. Molecula se încadrează în clasa de simetrie  $V_d$  [186, 187].



Vibrația simetrică a legăturii  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  este inactivă în infraroșu. Vibrația asimetrică provoacă o absorbție intensă la  $1980\text{ cm}^{-1}$ .

În alene asimetric substituite sînt active în infraroșu ambele moduri: vibrația de valență simetrică la  $1070\text{ cm}^{-1}$ , iar vibrația asimetrică, la  $1950$ –

$1965\text{ cm}^{-1}$  [188, 189]. 1,2-Bu. alena are cele două benzi la  $1970$  și  $1061\text{ cm}^{-1}$  [190], iar 1,2-heptadec-1,3-dienă absoarbe la  $1950\text{ cm}^{-1}$  [191].

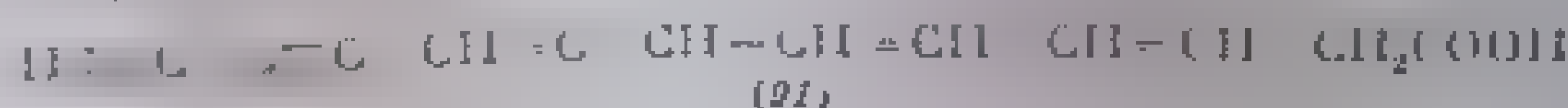
La compuşii cu carboxil există posibilitatea unei conjugări cu grupele carboxil. Frecvențele  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  și  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  se descompun în două componente cu frecvențe de  $1930$  și  $1950\text{ cm}^{-1}$  [191] (v. tabela III.37).

Tabela III.37

Frecvențe caracteristice în alene,  $\text{cm}^{-1}$

		$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H}_2 \end{array}$		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	R	H	H	1930	1950
	COOH	H	H	1970	1950
	COOH	H	H	1950	1970
	(NH <sub>2</sub> )				

În catene liniare conjugate, frecvența scade la  $1930\text{ cm}^{-1}$  și, în unele cazuri, la  $1900\text{ cm}^{-1}$  [188]. În r. l. c. complexă a antibioticului *micomicina* (91), legătura alenică a fost pusă în evidență prin banda intensă care apare la  $1930\text{ cm}^{-1}$  [192, 193] (v. și p. 264).



Existența dublelor legături cumulate în compuși ciclici cu inele  $C_{10}$  și  $C_{12}$  (10 atomi a fost demonstrată prin banda intensă de la  $1960\text{ cm}^{-1}$  din spectrul infraroșu al ciclononan-dienei-1,2 (92) și ciclodecan-dienei-1,2 (93) [194]

Tetrafenil-alena și alte cumulele simetrice nu au absorbții în această regiune [193, 195]. Pentru ele sînt caracteristice benzile inelelor aromatice.

### 1. Hidrocarburi nesaturate cu triplă legătura (alchine sau acetilene)

Hibridizarea  $sp$  a atomilor de carbon tripli determină o valoare mare a constantei de forță a legăturilor  $C \equiv C$  și  $C \equiv N$  și, în consecință, o valoare minimă creșterea considerabilă a frecvenței vibrației de valență  $C \equiv C$  și  $C \equiv N$ , în general, ușor de identificat în regiunile  $2100-2260$  și  $2200-2300\text{ cm}^{-1}$ .

Analog procedurii folosit în cazul alchenelor, vom descrie spectrele infraroșii ale hidrocarburilor din seria alchinelor luînd ca bază analiza vibrațională a primului termen.

#### a. Acetilena

Molecula linară centrosimetrică a acetilenei (simetrie  $D_{\infty h}$ ; fig. III.41) are șapte moduri fundamentale de vibrație; dintre acestea, trei corespund vibrațiilor de valență ale legăturilor  $C \equiv C$  și  $C-H$ , iar celelalte patru (degenerate), vibrațiilor de deformație  $C \equiv C-H$  [196, 197] (tabela III.38).

Tabela III.38

Frecvențele vibrațiilor fundamentale în acetilenă (gaz)			
Vibrația de	Specia	Activitatea	Frecvența ( $\text{cm}^{-1}$ )
Valență $CH$ sim	$\Sigma_g^+$	R	3373,7
Valență $C \equiv C$	$\Sigma_g^+$	R	1973,8
Valență $CH$ asim	$\Sigma_u^+$	IR	3287
Deformație sim $C \equiv C-H$	$\Pi_g$	R	612
Deformație asim $C \equiv C-H$	$\Pi_u$	IR	729

Existența unui centru de simetrie în molecula acetilenei, confirmată de validitatea regulii de excluziune mutuală a spectrelor infraroșii și Raman, presupune trei structuri posibile (fig. III.41).

În cazul modelului cu simetrie  $C_{2h}$  ar trebui să existe trei vibrații de tip  $A_g$ , una de tip  $A_u$  și două de tip  $B_u$  (v. tabela I.11).



În cazul modelului cu simetrie  $V_h$  ar trebui să existe două vibrații de tip  $A_g$  și cîte o vibrație  $B_{1g}$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  și  $B_{3u}$ . În ambele cazuri ar trebui ca trei din cele șase moduri fundamentale de vibrație să fie active în Raman și trei, în infraroșu. Experimental s-au înregistrat într-adevăr trei benzi în spectrul Raman și trei, în spectrul infraroșu. Numai două benzi în infraroșu ( $729$  și  $3287\text{ cm}^{-1}$ ) corespund însă unor vibrații fundamentale; cea de-a treia ( $1328\text{ cm}^{-1}$ ) este în mod evident datorită combinației  $\nu_4 + \nu_5$ . Această repartiție este posibilă numai în cazul unei molecule liniare (fig. III.41).

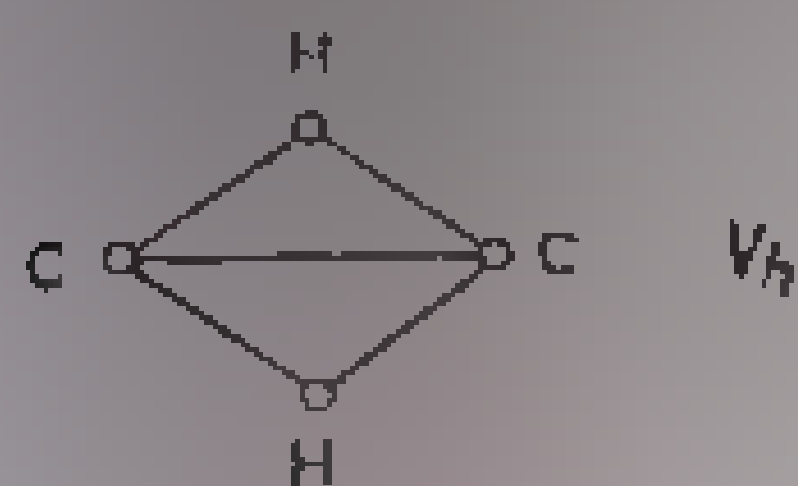
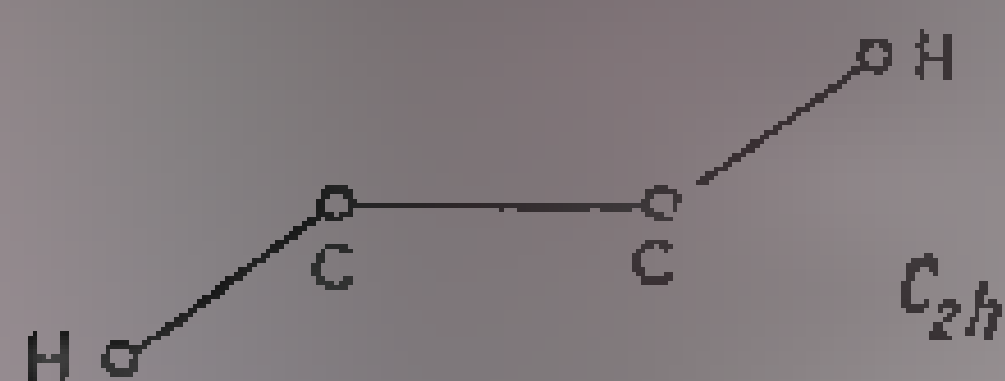


Fig. III. 41. Cele trei structuri posibile ale moleculei de acetilenă.

Analiza benzilor de rotație-vibrație din spectrul acetilenei aduce o deplină confirmare a structurii centrosimetrice liniare a acetilenei.

Monodeuteroacetilena  $C_2HD$  este lipsită de centru de simetrie; toate benzile din infraroșu apar și în spectrul Raman [196] (tabela III.39).

#### b. Acetilene substituie

Gradul de substituție și simetria moleculei au un rol important în posibilitățile de identificare a triplei legături.

Acetilenenele monosubstituie conțin o legătură  $\equiv C-H$  marginală și pot fi ușor identificate prin benzile de absorpție intense ale legăturilor  $\equiv C-H$  și  $C\equiv C$ .

Tabela III.39

Frecvențe fundamentale ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acetilenă și acetilene deuterate

Atribuirea l	$C_2H_2$		$C_2HD$		$C_2D_2$	
	IR	R	IR	R	IR	R
$\nu_1$			3300	3300		
$\nu_2$	2100				2127	
$\nu_3$			1871	1871		
$\nu_4$			650		539	
$\nu_5$			515		(505) <sup>1</sup>	

<sup>1</sup> Valoare calculată

În cazul acetilenei, vibrația de valență  $C\equiv C$  are intensitate variabilă în funcție de natura grupurilor în catenă, vibrația  $\equiv C-H$  lipsește. Identificarea triplei legături este, în acest caz, mai dificilă. Prezența unei benzi în regiunea caracteristică este însă, o dovadă puternică a structurii acetilenice. Sint, de asemenea, semnificative unele benzi de combinație. Vibrațiile de deformație sint caracteristice numai în cazul compușilor monosubstituie.

a. **Vibrația de valență  $C\equiv C$ .** În acetilenă, vibrația de valență  $C\equiv C$  prezintă o absorbție la  $1974\text{ cm}^{-1}$  în gaz și la  $1965\text{ cm}^{-1}$  în faza lichidă. În



mai mare decât în compuși monosubstituiți. În alchil-acetilene, ea este cuprinsă între 2190 și 2210  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.42) [198, 201, 202].

Tabela III.42

Frecvența  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acetilene disubstituite [198]

Compusul acetilenic	X = H	X = Cl	X = Br
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{X}$	2210	—	2200
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{X}$	2190	2210	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{X}$	2190	—	2220
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$	2210	2210	2220

Mai multe triple legături izolate duc la o mărire a numărului de benzi din regiunea 2000  $\text{cm}^{-1}$  [198, 203, 204]. Astfel, tridecadiina-5,8 are trei benzi la: 2262, 2227, 2188  $\text{cm}^{-1}$  [203]. În nonadiină-1,4, benzile de absorbție au frecvențele de 2299, 2242 și 2132  $\text{cm}^{-1}$  [204].

În cicloalchine cu 8—10 atomi de carbon, absorbția triplei legături  $\text{C}\equiv\text{C}$  are loc între 2202 și 2207  $\text{cm}^{-1}$ .

Ciclooctina absoarbe la 2208  $\text{cm}^{-1}$  [205], cyclononina și cyclodecina la 2203  $\text{cm}^{-1}$  [206]. Se remarcă o scădere de 40—50  $\text{cm}^{-1}$  față de compuși aciclici (octina-5 și decina-5 absorb la 2250  $\text{cm}^{-1}$ ) [202].

După cum s-a menționat, intensitatea benzii variază cu poziția triplei legături în catenă. Intensitatea cea mai mare apare la tripla legătură marginală și scade progresiv cu deplasarea legăturii spre mijlocul catenei. Acest fapt se atribuie măririi pseudosimetriei moleculare [197]. Din această cauză, lipsa benzii  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  din spectru nu este un indiciu categoric pentru absența unei triple legături.

În compuși cu triplă legătură conjugată cu o dublă legătură sau cu un inel benzenic are loc o scădere slabă a frecvenței [197, 199, 201]. Micșorarea frecvenței este, în schimb, mai mică decât în cazul alchenelor conjugate. La feniil-acetilenă, frecvența scade la 2115, deci numai cu 6  $\text{cm}^{-1}$ , față de 2121  $\text{cm}^{-1}$ , în alchil-acetilenele  $\text{RCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ .

În poliine conjugate conținând cel puțin trei grupe  $\text{C}\equiv\text{C}$ , intensitatea crește semnificativ și ca banda să poată fi identificată [207]. Astfel,  $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{CH}_3$  are o bandă slabă la 2222  $\text{cm}^{-1}$ ; în  $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{CH}_3$  banda, care apare la 2237  $\text{cm}^{-1}$ , are o intensitate medie [207].

La moleculele mari, mai multe tipuri de triple legături, tripla legătură marginală se poate combina de celelalte legături  $\text{C}\equiv\text{C}$  din catenă. Un exemplu devenit cunoscut îl oferă spectrul moleculei complexe a micomicinei (v. p. 260) [208], în care apar două benzi în regiunea vibrațiilor  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ . Banda de la 2040  $\text{cm}^{-1}$  a fost atribuită triplei legături marginale, iar cea de la 2210  $\text{cm}^{-1}$ , triplei legături din interiorul catenei.

Hexadecatetraina-1, 7, 9, 15 (95), dimerul octadecinei-1, 7 (94) [209] are trei benzi în regiunea  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  la 2235, 2135 și 2102  $\text{cm}^{-1}$ ; primele două au fost atribuite vibrațiilor acetilenei disubstituite, iar a treia, grupei marginale  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  [209].



nică a vibrației de deformare a legăturii  $\equiv\text{C—H}$  de la  $1250\text{ cm}^{-1}$  și vibrația fundamentală  $\nu\text{C}=\text{C}$  de la  $2120\text{ cm}^{-1}$ . Intensitatea relativ mare a benzii este probabil și rezultatul unei rezonanțe Fermi cu fundamentală  $\text{C}=\text{H}$  [199].

c. **Vibrații de deformare  $\text{C}=\text{H}$ .** Toți compușii acetilenici cu formula  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}$  au una sau două benzi intense în regiunea  $610-680\text{ cm}^{-1}$  [197, 199]. Absorbția a fost atribuită unei deformări a legăturii  $\equiv\text{C}-\text{H}$  [197]. În molecule în care axa  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  este de ordinul 3 sau  $\infty$ , cele două moduri de deformare a legăturii  $\text{C}-\text{H}$  sînt degenerate și în spectru apare o singură bandă. În metil-acetilenă, în fază de vapori, banda apare la  $633\text{ cm}^{-1}$  [197], iar în  $\text{CS}_2$ , la  $630\text{ cm}^{-1}$  [199]. În compuși mai puțin simetrici, cele două componente echivalente ale acestei vibrații dublu degenerate apar distinct într-un dublet mai mult sau mai puțin pronunțat. Astfel, fenil-acetilenă, în fază de vapori, prezintă două maxime de absorbție, la  $612\text{ cm}^{-1}$  și  $613\text{ cm}^{-1}$ . Banda de la  $613\text{ cm}^{-1}$  este de tip C (ramură Q intensă); ea a fost atribuită deformăției neplanare a legăturii  $\equiv\text{C}-\text{H}$ . Banda de la  $612\text{ cm}^{-1}$ , lipsită de ramura Q, a fost atribuită deformăției legăturii  $\equiv\text{C}-\text{H}$  în planul triplei legături acetilenice [199].

Armonica vibrației de deformare  $\equiv\text{C}-\text{H}$  apare cu o intensitate apreciazabilă în spectrele acetilenelor monosubstituite, între  $1245$  și  $1260\text{ cm}^{-1}$  (în metil-acetilenă la  $1260\text{ cm}^{-1}$ ).

d. **Alte moduri de vibrație ale acetilenelor.** Toți compușii acetilenici au, în regiunea  $900-960\text{ cm}^{-1}$ , benzi care au fost atribuite vibrației de valență a legăturii  $\text{C}-\text{C}$  din imediata vecinătate a triplei legături. Astfel, în spectrul vaporilor de metil-acetilenă există o bandă la  $928\text{ cm}^{-1}$  care își modifică puțin poziția ( $930\text{ cm}^{-1}$ ) în soluție de  $\text{CS}_2$  [197]. Fiind situate într-o regiune aglomerată, aceste benzi nu pot fi corelate cu detalii de structură. Deformațiile de schelet apar în regiunea de frecvență joasă, la  $300-350\text{ cm}^{-1}$  [199].

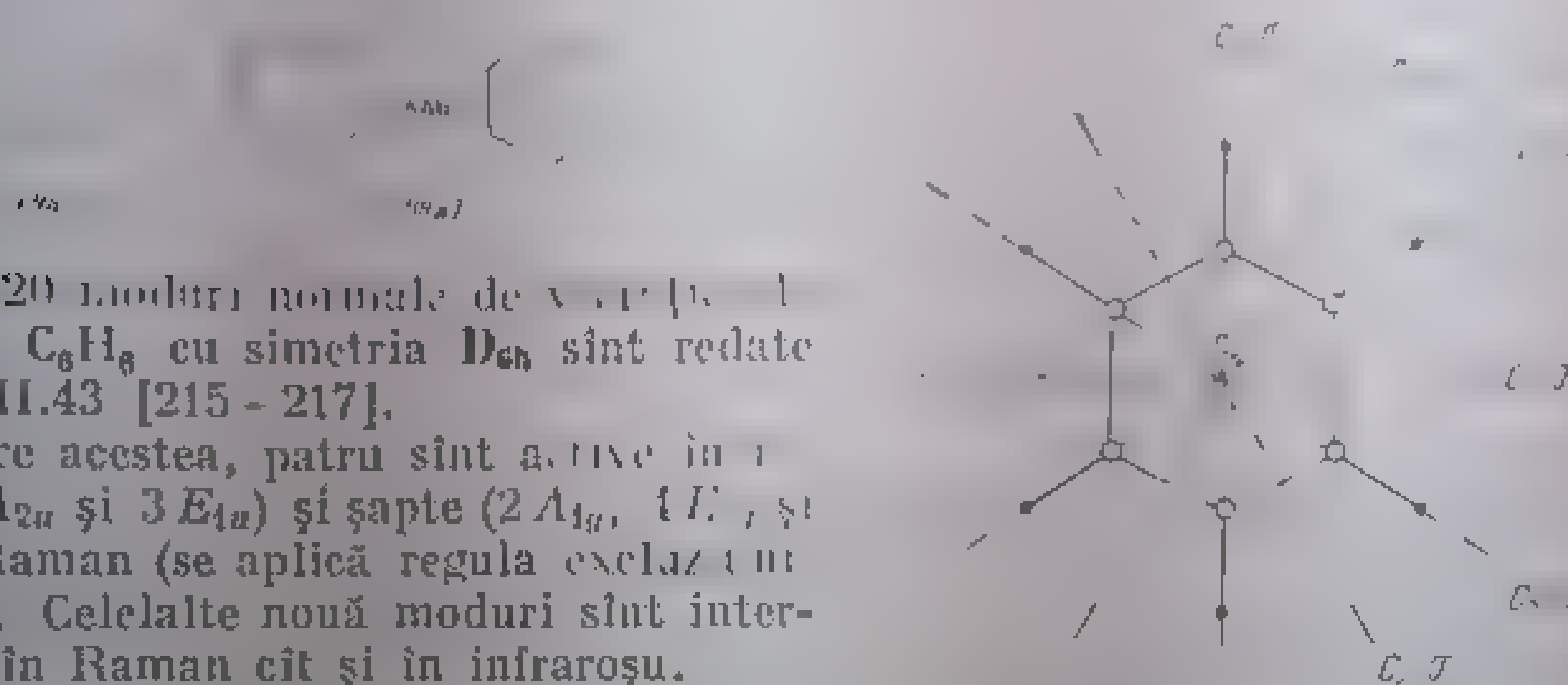
## C. HIDROCARBURI AROMATICE

Hidrocarburi aromatice prezintă absorbții caracteristice în regiunea vibrațiilor de valență  $\text{C}-\text{H}$  ( $2800-3100\text{ cm}^{-1}$ ), în regiunea vibrațiilor de valență  $\text{C}=\text{C}$  ( $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ ) și în regiunea vibrațiilor de valență  $\text{C}-\text{C}$  ( $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ ). În spectrele caracteristice benzile armonice și de deformare apar cu o intensitate mai slabă, între  $1660$  și  $2000\text{ cm}^{-1}$ , și în regiunea vibrațiilor de deformare, pentru precizarea gradului și tipului de substituție a nucleului benzenic. Deși absorbțiile caracteristice ale hidrocarburilor aromatice se suprapun în unele regiuni cu absorbțiile caracteristice ale hidrocarburilor alifatici, interpretarea prezintă dificultăți dacă se înregistrează spectrele în soluție de benzină în toate regiunile menționate.

### 1. Hidrocarburi aromatice mononucleare

a. **Benzenul.** Benzenul constituie una dintre puținele molecule cu un număr mai mare de atomi la care s-a făcut o analiză vibrațională completă. Interpretarea spectrelor infraroșii și Raman a adus o contribuție importantă

la elucidarea structurii benzenului, care dintărie prin faptul că au fost găsite numai chimii organici. Analiza a fost posibilă datorită faptului că au fost găsite numai chimii organici, alegere între modelele lui Kekulé și Lewis, care au fost făcute datorită diferențelor datorate ale simetriei moleculare prin deuterare selectivă și a comparării spectrelor Raman și infraroșu ale compuşilor obținuți, cu spectrele teoretice corespunzătoare. Astfel, a fost exclusă structura Kekulé și s-a stabilit structura  $D_{6h}$ , demonstrându-se că molecula de benzen aparține grupei punctuale  $D_{6h}$  (fig. III.42) în care toate legăturile C—C sînt echivalente (58).



$\sigma_h$

Fig. III.42. Simetria  $D_{6h}$  benzenului

○ — atom de carbon; ● — atom de hidrogen;  $C_6$  — axă de simetrie;  $\sigma_h$  — plan de simetrie; i — centru de simetrie.

Cele 20 moduri normale de vibrație ale moleculei  $C_6H_6$  cu simetria  $D_{6h}$  sînt redată în fig. III.43 [215 - 217].

Dintre acestea, patru sînt active în infraroșu ( $A_{2u}$  și  $3E_{1u}$ ) și șapte ( $2A_{1g}$ ,  $1E_{1g}$  și  $E_{2g}$ ) în Raman (se aplică regula excluziunii mutuale). Celelalte nouă moduri sînt interzise atât în Raman cît și în infraroșu.

În spectrul infraroșu apar cinci benzi intense, la 671, 1037, 1485, 3045 și 3099  $cm^{-1}$  (fig. III.44). Ultimele două constituie un dublet de rezonanță a vibrației fundamentale  $\nu_{12}$  cu combinația  $\nu_{16} + \nu_{13}$  (notațiile Herzberg). O a treia bandă, observată în regiunea  $\nu_{CH}$  la 3073  $cm^{-1}$ , este datorită combinației  $\nu_2 + \nu_{16} + \nu_{13}$ , rezultată prin rezonanța fundamentalei  $\nu_{16}$  cu combinația  $\nu_2 + \nu_{13}$ . Teoretic, în  $C_6D_6$ , rezonanțele menționate nu pot avea loc. Într-adevăr, în spectrul infraroșu al benzenului hexadeuterat (fig. III.44) apare în această regiune o singură bandă, la 2294  $cm^{-1}$ . Acest fapt constituie un argument puternic în favoarea simetriei  $D_{6h}$  [215].

Banda de la 671  $cm^{-1}$  din spectrul benzenului (503  $cm^{-1}$  în  $C_6D_6$ ) corespunde oscilației periodice, în fază, a celor șase atomi de hidrogen (respectiv deuteriu), perpendicular pe planul inelului format de cei șase atomi de carbon.

Banda de la 1037  $cm^{-1}$  (813  $cm^{-1}$  în  $C_6D_6$ ) corespunde unei vibrații de deformare a legăturilor carbon-hidrogen (respectiv deuteriu).

Banda de la 1485  $cm^{-1}$  (1333 în  $C_6D_6$ ) corespunde unei vibrații de deformare a ciclului.

Numai vibrația de la 671  $cm^{-1}$  este o vibrație de deformare în sensul strict al cuvîntului; celelalte moduri (v. fig. III.43) includ și mișcări de-a lungul liniei de valență C—H; în aceste cazuri, diferențierea în vibrații de valență și de deformare nu mai poate fi făcută [217 - 219].

Înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen din molecula benzenului cu diferiți substituenți duce la pierderea simetriei  $D_{6h}$  și creșterea



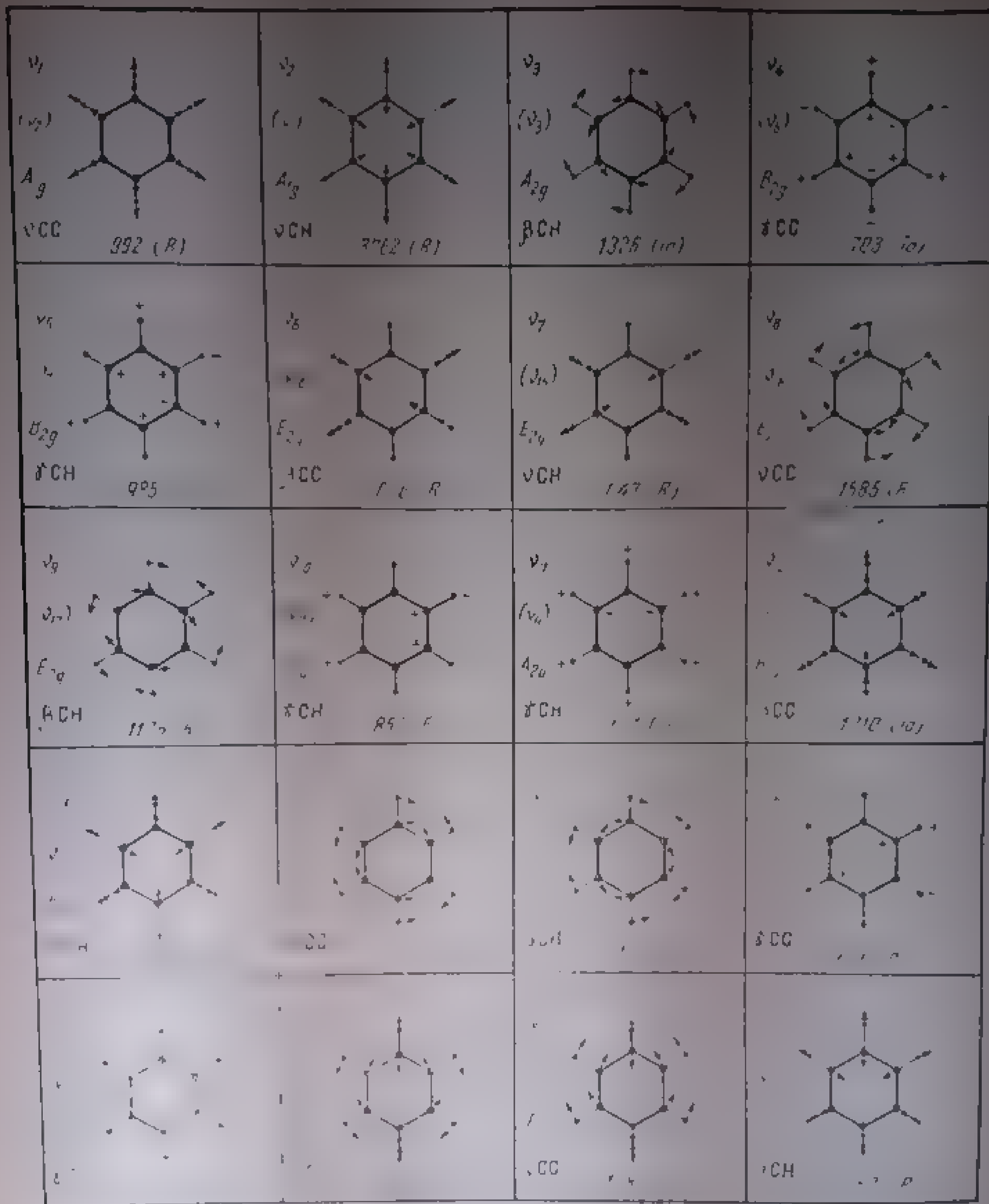
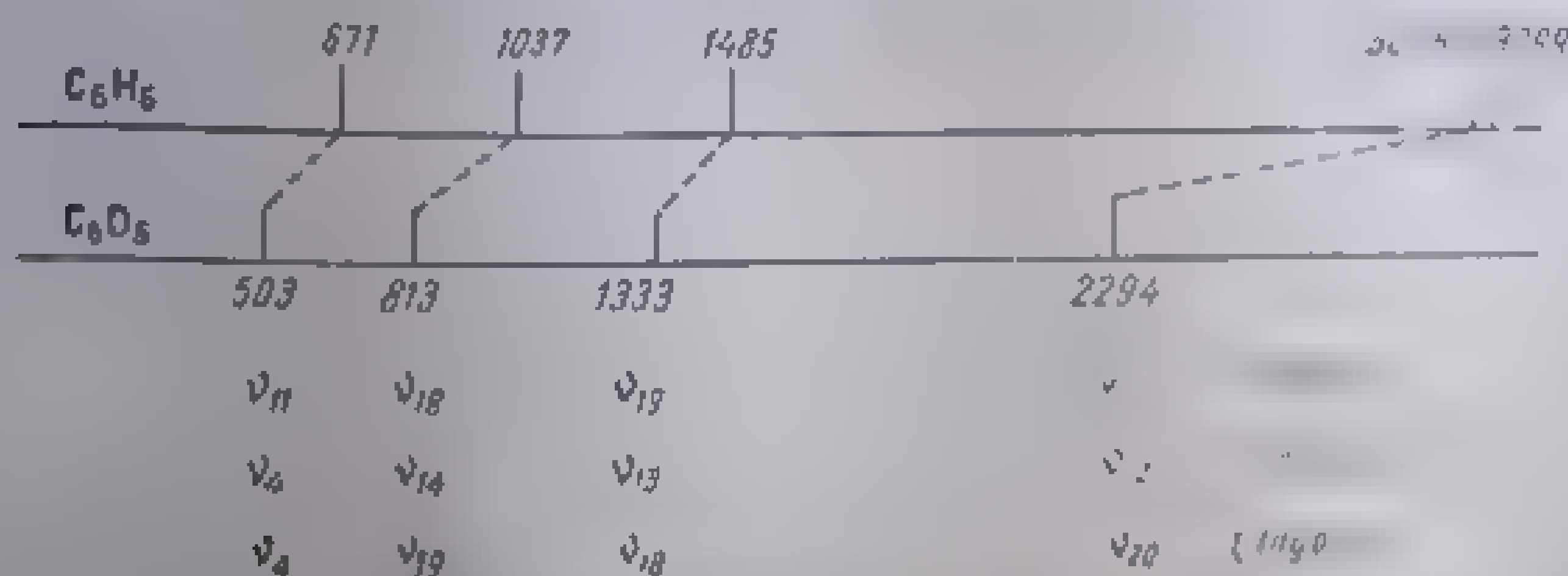


Fig. 111. 11. Modurile de vibrație ale moleculei de benzen. În fiecare compartiment sunt redată: numărul modului de vibrație ( $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{32}$ ), simbolul grupului de simetrie ( $A_g, A_{1g}, A_{2g}, E_{1g}, E_{2g}$ ), simbolul vibrației ( $\nu_{CC}, \nu_{CH}, \delta_{CH}, \delta_{CC}$ ), frecvența ( $3082, 3062, 1326, 723, 995, 1601, 1472, 1585, 1170, 854, 756, 700, 1025$ ), și tipul vibrației (activ în Raman sau în infraroșu). Simbolurile  $R$  și  $IR$  indică activitatea în Raman sau în infraroșu, iar  $Ia$  indică inactivitatea în Raman sau în infraroșu. Săgețile arată deplasările nucleilor în planul moleculei, iar semnele  $+$  și  $-$  arată deplasările de sus și de jos din planul moleculei, iar semnele  $\cdot$  și  $\circ$  arată deplasările din planul moleculei. Pentru fiecare mod degenerat este redată numai una dintre cele două vibrații componente.

corespunzătoare a numărului de vibrații active în infraroșu. Astfel, în opusul monosubstituiț,  $C_6H_5X$ , în care subst. ventul  $X$  este monatomic, fie parte din grupa punctului  $C_{2v}$  {2-0}; chiar dacă  $X$  este poliatomic, simetria față a moleculei este conservată, astfel încât vom avea în total șase vibrații



145 III. 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 84

tipul de simetrie. În moleculele cu simetrie  $C_{2v}$  au loc numai două tipuri de vibrație:  $A_1$  ( $\sigma$ ) și  $A_2$  ( $\pi$ ). În moleculele cu simetrie  $C_{3v}$  au loc trei tipuri de vibrație:  $A_1$  ( $\sigma$ ),  $A_2$  ( $\pi$ ) și  $E$  ( $\sigma$ ). În moleculele cu simetrie  $C_{6v}$  au loc șase tipuri de vibrație:  $A_1$  ( $\sigma$ ),  $A_2$  ( $\pi$ ),  $E_1$  ( $\sigma$ ),  $E_2$  ( $\pi$ ),  $E_3$  ( $\sigma$ ) și  $E_4$  ( $\pi$ ). În moleculele cu simetrie  $D_{3h}$  au loc șase tipuri de vibrație:  $A_1$  ( $\sigma$ ),  $A_2$  ( $\pi$ ),  $E_1$  ( $\sigma$ ),  $E_2$  ( $\pi$ ),  $E_3$  ( $\sigma$ ) și  $E_4$  ( $\pi$ ). În moleculele cu simetrie  $D_{6h}$  au loc șase tipuri de vibrație:  $A_1$  ( $\sigma$ ),  $A_2$  ( $\pi$ ),  $E_1$  ( $\sigma$ ),  $E_2$  ( $\pi$ ),  $E_3$  ( $\sigma$ ) și  $E_4$  ( $\pi$ ). În moleculele cu simetrie  $O_h$  au loc șase tipuri de vibrație:  $A_1$  ( $\sigma$ ),  $A_2$  ( $\pi$ ),  $E_g$  ( $\sigma$ ),  $E_g$  ( $\pi$ ),  $E_g$  ( $\sigma$ ) și  $E_g$  ( $\pi$ ).

(b) Vibrații de valență C—H. Benzile de absorbție ale vibrațiilor de valență C—H din hidrocarburile aromatice apar în regiunea  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ . Prin aceasta, hidrocarburile aromatice se deosebesc de hidrocarburi saturate care — cu excepția cicloanelor mici — absorb sub  $3000\text{ cm}^{-1}$ . După cum s-a arătat, în spectrul benzénului există, în această regiune, trei benzi, dintre care numai cea de la  $3080\text{ cm}^{-1}$  este fundamentală.

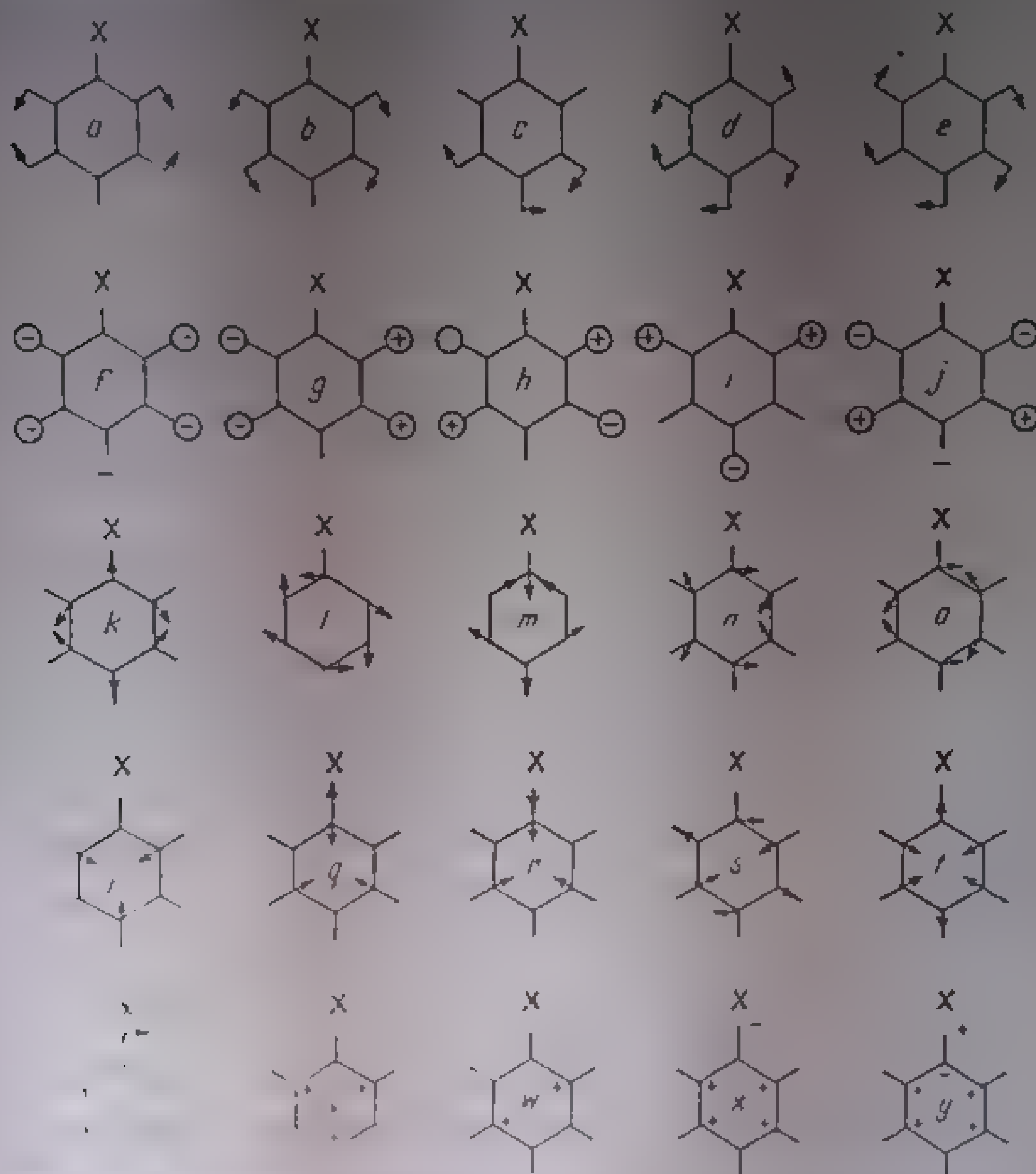
În spectrele derivăților substituiți ai benzenului apar, în funcție de numărul și de poziția substituenților, două pînă la cinci benzi, între 3000 și 3100  $\text{cm}^{-1}$  [221, 222]. Se consideră fundamentală numai banda cea mai intensă; celelalte benzi corespund unor combinații ale vibrațiilor din regiunea 1400–1600  $\text{cm}^{-1}$  [222]. În majoritatea compușilor monosubstituiți ai benzenului  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$  (X = Hg, alchil,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CHO}$  etc.), benzile sînt grupate între 3027–3039  $\text{cm}^{-1}$ , 3053–3078  $\text{cm}^{-1}$  și 3084–3096  $\text{cm}^{-1}$  [222]. Pără a fi o regulă generală, se constată, în cazul multor compuși, că numărul acestor benzi crește pe măsură ce se mărește numărul substituenților din nucleu.

În tabela III.43 sînt redată absorbțiile din regiunea  $3000-3100\text{ cm}^{-1}$  din spectrele infraroșii ale unor alchil-benzeni. Schimbarea stării de agregare a probei nu provoacă deplasări mai mari de  $10\text{ cm}^{-1}$ .

[c] Vibrații de deformare în afara planului a legăturii C—H ( $\gamma$ C—H). În benzen, vibrația de deformare, în fază, a celor șase atomi de hidrogen,

 $\text{ScH}$

perpendicular pe planul inelului, are o frecvență de  $671\text{ cm}^{-1}$  [215]. Banda de absorbție este foarte intensă și reprezintă una dintre cele patru vibrații fundamentale active în infraroșu.



În figura 111.43 sunt prezentate vibrațiile normale ale moleculei de benzen monosubstituită (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>X) după D. H. Whiffen [220].

Tabela 111.43

Frecvențe ν<sub>CH</sub> în alchil-benzeni, cm<sup>-1</sup>

Hidrocarbură	ν <sub>CH</sub>	Hidrocarbură	ν <sub>CH</sub>
1. Benzol	3071	o-Xilen	3013
2. Toluen	3061	m-Xilen	3013
3. Etilbenzen	3028	p-Xilen	3013
4. n-Butilbenzen	3006	1,3,5-Trimetilbenzen	3020
5. tert-Butilbenzen	3004	1,2,3-Trimetilbenzen	3020
		1,2,4-Trimetilbenzen	3003
			3048
			3085

În derivații substituiți ai benzenului, vibrațiile de deformare ale atomilor de hidrogen rămași în inelul benzenic provoacă apariția unor benzini intense între 680 și 900  $\text{cm}^{-1}$ . Această absorbție a fost studiată la un număr mare de compuși aromatici, atât din punct de vedere pur spectroscopic [220, 223–226]. Frecvența vibrației este *dependentă* de numărul și de poziția substituenților din nucleu, de natura substituenților [220]. Acest fapt este confirmat de valorile analitice deosebite și este folosit în numeroase cazuri pentru identificarea compusului substituit din inelul benzenic. Trebuie să se aibă în vedere că benzini apar și la compuși polisubstituiți, intensitatea benzini scăzând cu numărul de substituenți. Cu aceasta, sunt înaintate și posibilitățile de utilizare a benzini în analiza structurală de substituție. Benzini foarte intense, caracteristice pentru compuşii monosubstituiți, fi utilizate cu succes în determinări cantitative [227, 228]. În spectrele infraroșii apar uneori două sau mai multe benzini intense, care apar în regiunea 680–900  $\text{cm}^{-1}$ ; una din aceste două bandă (care în molecule mai complexe este însoțită de două sau trei benzini mai slabe) se datorește altor moduri de vibrație care în compuşii simpli devin active în infraroșu prin modificarea simetriei moleculare.

În funcție de numărul de atomi de hidrogen rămași la nucleul benzenic substituit, spectrele prezintă benzi [intense] în următoarele regiuni [228, 229, 230]:

5 H adiacenți	700–900 $\text{cm}^{-1}$
4 H „	735–770
3 H „	750–810
2 H „	800–860 <sup>2</sup>
1 H	860–900

În fig. III.16 sînt reprezentate schematic limitele între care apar frecvențele caracteristice ale inel-benzenilor mono-, di-, tri-, tetra- și pentasubstituiți [224, 225, 229].

(1.) Compuși monosubstituiți ai benzenului În compușii monosubstituiți ai benzenului rămîn legați la nucleu cîinci atomi de hidrogen adiacenți. Vibrația de deformare în fază a acestor atomi, care sugerează mișcarea de închidere și deschidere a unei umbrelor, provoacă o absorbție puternică între 730 și 770  $\text{cm}^{-1}$ . Bandă corespunzătoare este ușor de recunoscut datorită intensității sale foarte mari [229]; ea este însoțită de o a doua absorbție, mai puțin intensă, la  $694 \pm 11 \text{ cm}^{-1}$  care a fost atribuită unei deformații de inel și notată cu  $\phi_{CC}$  [220].

În fig. III.17 sînt redată secvențe din spectrele cîtorva alchil-benzeni în regiunea 667–900  $\text{cm}^{-1}$ .

În tabela III.14 sînt redată pozițiile benzini  $\gamma \text{C-H}$  într-o serie de compuși monosubstituiți ai benzenului [224].

Regiunea atribuită vibrației  $\gamma \text{C-H}$  din compușii monosubstituiți se suprapune însă cu regiunea caracteristică modului analog de vibrație a celor patru atomi de hidrogen rămași la nucleele *orto*-disubstituite. Cele două clase

<sup>1</sup> Apare și în compușii substituiți în pozițiile 1,3 – 1,3,5, 1,2, s.

<sup>2</sup> Frecvență la 800–820  $\text{cm}^{-1}$ .

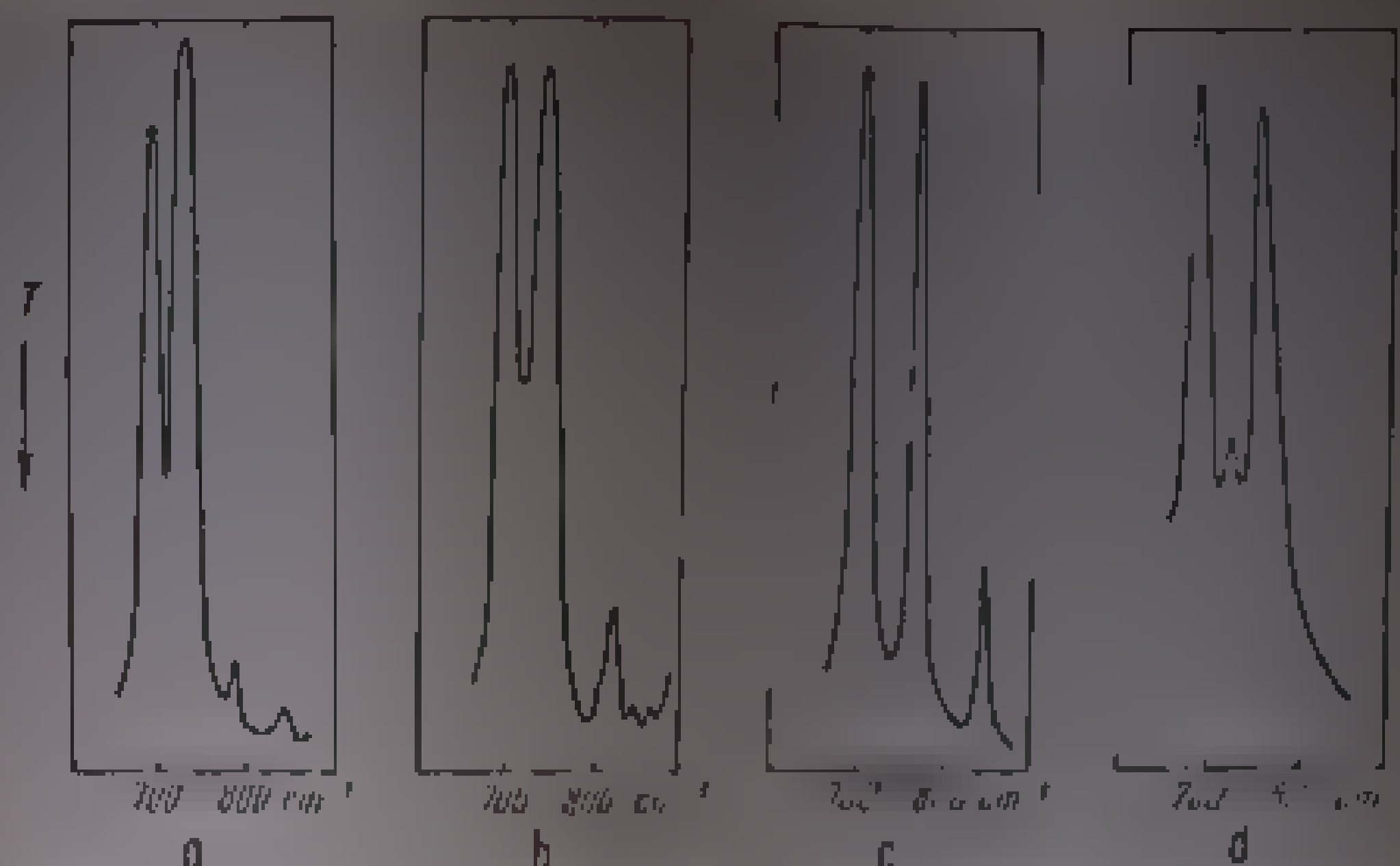
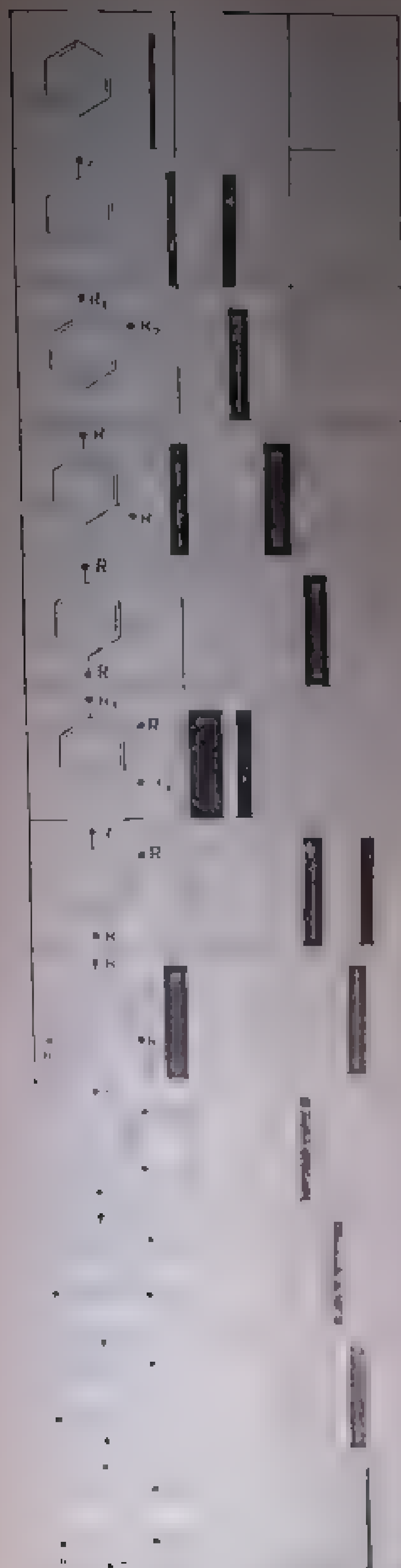


Fig. III. 47. Spectrele infraroșii ale unor monoalchilbenzeni în regiunea vibrațiilor de deformare C-H:  
a - toluen; b - *n*-butil-benzen; c - *tert*-butil-benzen;  
d - 1-fenil-heptan.

de compuși pot fi deosebite datorită benzii de la  $700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  care apare în compușii monosubstituiți [220]; compușii *orto*-disubstituiți au o singură bandă în această regiune (v. fig. III.16). Absența acestei benzi face nesigură prezența unui inel benzenic monosubstituit.

Tabela III.44

Prezența  $\gamma\text{CH}$  în benzeni monosubstituiți,  $\text{cm}^{-1}$

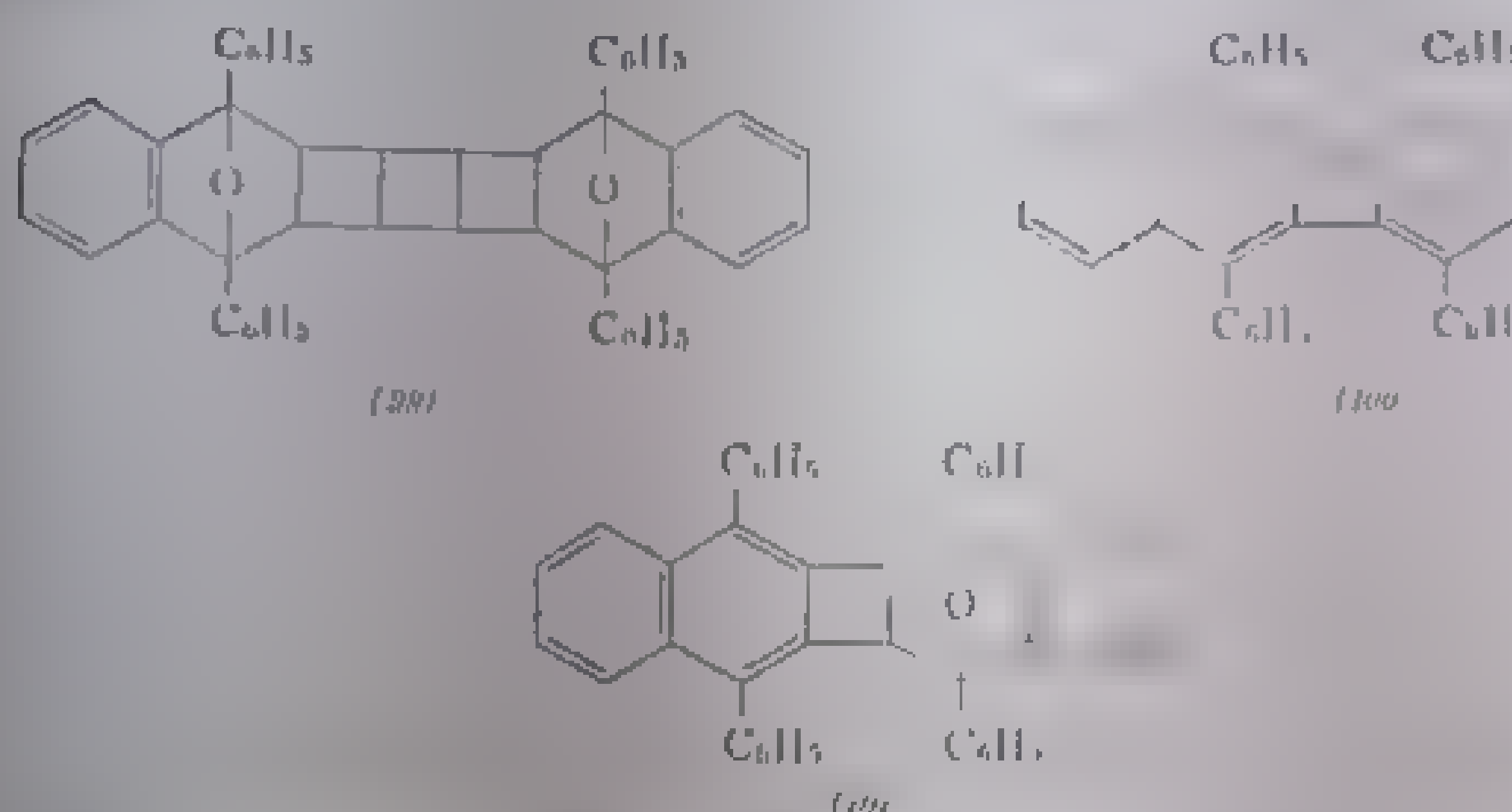
$\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$	$\gamma\text{CH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	
		X	$\gamma\text{CH}$
H	730	Cl	712
$\text{CH}_3\text{CH}_2$	730	Br	710
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	730	NH	753
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	761	$\text{OCH}_3$	754
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	762	OH	754
Cl	752		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	730		

Pe această parte trebuie să se țină seamă că în regiunea  $700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  absorb de asemenea compușii benzenici *meta*-disubstituiți și cei 1, 3, 5-trisubstituiți (v. fig. III.46), astfel încât prezența acestei benzi poate constitui o indicație a modului de substituție numai prin studierea spectrului în toate regiunile caracteristice (v. p. 266).

Banda de la  $700 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  este constantă chiar la compuși cu structură complicată. Astfel amثال difenil-benzofuranului cu *anti*-triciclo-octameta (99), 1, 4, 5, 8-tetrafenil-dibenzofeni

Fig. III. 46. Spectrele infraroșii ale unor hidrocarburi aromatice în regiunea vibrațiilor de deformare C-H.

lenul-2,3,6,7 (100) și *endoxo*-derivatului, sau (101) absorb intens la  $698\text{—}700\text{ cm}^{-1}$  (fig. III.48) [230, 231]. Prezența acestei absorbții confirmă existența nucleului benzenic monosubstituit, în timp ce complicarea spectrului între  $720$  și  $770\text{ cm}^{-1}$  se datorște suprapunerii benzilor corespunzătoare nucleului *ortho*-disubstituit.



La o serie de compuși care conțin nucle benzenice monosubstituite legate de o dublă legătură C=C, C=N sau N=N, s-a observat că spectrele izomerilor *cis* conțin un număr mai mare de benzi față de izomerii *trans*, în regiunea  $680\text{—}800\text{ cm}^{-1}$ . De exemplu, *trans*-azobenzenul absoarbe la  $689$  și  $776\text{ cm}^{-1}$  (aspect tipic de nucleu benzenic monosubstituit), iar *cis*-azobenzenul absoarbe la  $688$ ,  $700$ ,  $736$  și  $774\text{ cm}^{-1}$ . O comportare similară o au stereoisomerii stilbenului, azoxi-benzenului, benzaldoximei și ionului de benzen diazolat. Fenomenul a fost atribuit unei perturbări vibraționale datorită unei împiedicări sterice la nivelul legăturilor CH din pozițiile *ortho* [232].

(2) *Compuși disubstituiți ai benzenului*. Frecvențele benzilor atribuite vibrațiilor de deformare ale celor patru legături C—H rămase în inelul benzenic disubstituit depind de poziția ocupată de aceste legături în moleculă și folosesc la stabilirea pozițiilor relative ale celor doi substituenți.

În seria alchil-benzenilor, numai derivații *meta*-disubstituiți prezintă două benzi: prima, la  $690\text{—}710\text{ cm}^{-1}$ , și a doua, la  $770\text{—}800\text{ cm}^{-1}$ . Prima bandă apare în aceeași regiune cu banda caracteristică monosubstituei (v. fig. III.46). Compuși *ortho*-(1, 2)- și *para*-(1, 4)-disubstituiți au o singură bandă intensă

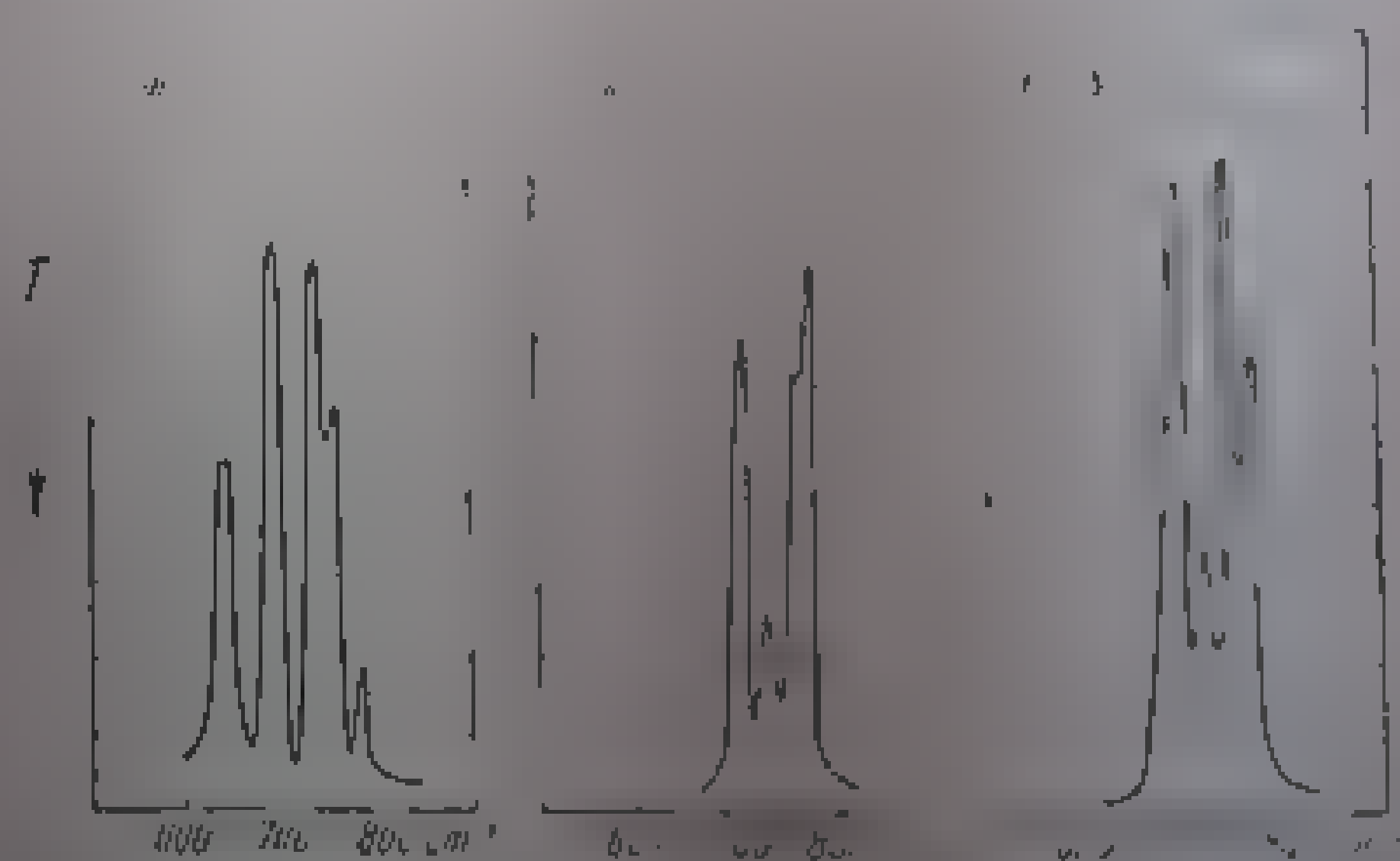


Fig. III. 18. Frecvențe caracteristice ale benzenului monosubstituit și sisteme polinucleare.



în această regiune. În compuşii *orto* ea este situată între 740 și 760  $\text{cm}^{-1}$ , iar în compuşii *para*, între 810 și 830  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste absorbții caracteristice pot folosi, în majoritatea cazurilor, atât la stabilirea tipului de substituție, cât și la determinări cantitative.

În cazul substituenților monoatomici, identici, în poziția *orto*, s-au putut calcula frecvențele corespunzătoare vibrației  $\gamma$  CH. Numai modurile de vibrație din clasa  $B_2$  (783–968  $\text{cm}^{-1}$ ) absorb intens în infraroșu. În *orto*-

$\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$ , banda foarte intensă de la 751  $\text{cm}^{-1}$  corespunde acestui tip de vibrație. Poziția benzii este independentă de natura substituenților, ca și în cazul derivaților monosubstituiți [220, 224]. În tabela III.15 sunt redată frecvențele câtorva compuşii benzenici *orto*-disubstituiți.

În spectrele compuşilor aromatici cu formula generală (102) au loc modificări caracteristice, în funcție de mărimea inelului cicloalchenic.

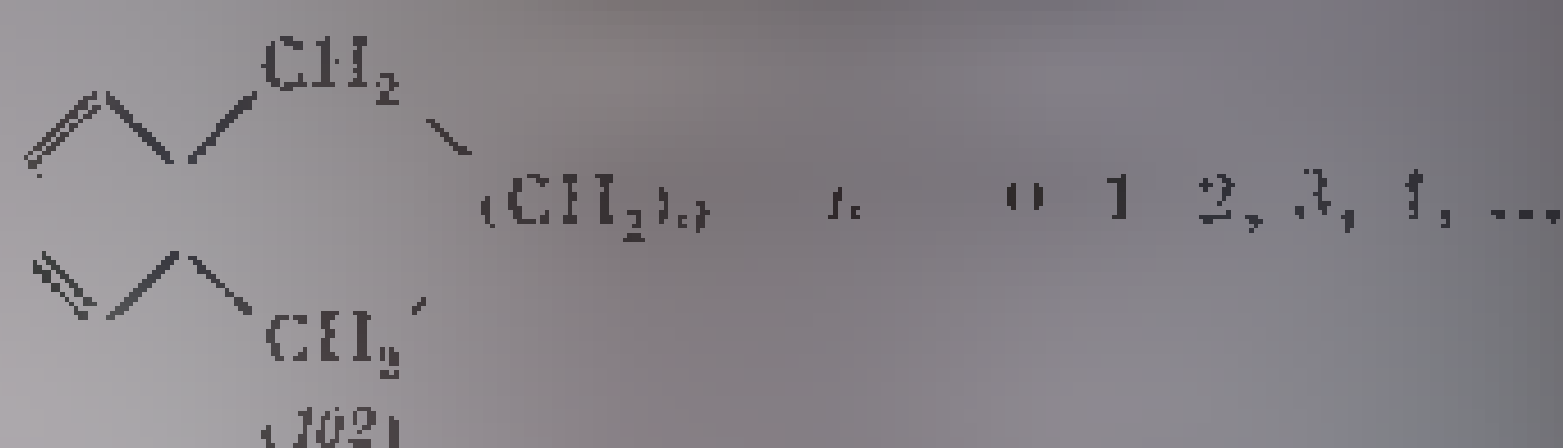


Tabela III.15

Frecvențe  $\gamma$ CH în compuşii benzenici *orto*-disubstituiți

$X_1$	$X_2$	$\gamma$ CH, $\text{cm}^{-1}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	743
$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	752
Cl	Cl	750
$\text{CH}_3$	$\text{NH}_2$	753
$\text{CH}_3$	OH	752

În cazul tetralinei (104) există o singură bandă intensă la 746  $\text{cm}^{-1}$ , ca în *o*-xilen (103), ceea ce arată că închiderea unui ciclu tensionat nu modifi-

că vibrațiile  $\gamma$  CH din inelul benzenic [233]. Independența vibrației de tipul substituentului este tot mai limitată, pe măsură ce inelul cicloalchenic condensat este mai tensionat. În indan (105) apar două benzi, la 739 și 752  $\text{cm}^{-1}$ ; în benzociclobutenă (106) separarea benzilor este și mai pronunțată: 714 și 781  $\text{cm}^{-1}$  [234]. În fig. III.49 sunt redată frecvențele caracteristice și spectrele acestor sisteme fundamentale. 3,4,7,8-Dibenzotriciclo-[4, 2, 0, 0<sup>2,5</sup>]-octadiena-3,7 (107) prezintă trei benzi: la 721  $\text{cm}^{-1}$ , 747  $\text{cm}^{-1}$  și 773  $\text{cm}^{-1}$ , cea din mijloc fiind foarte intensă [235]. Această

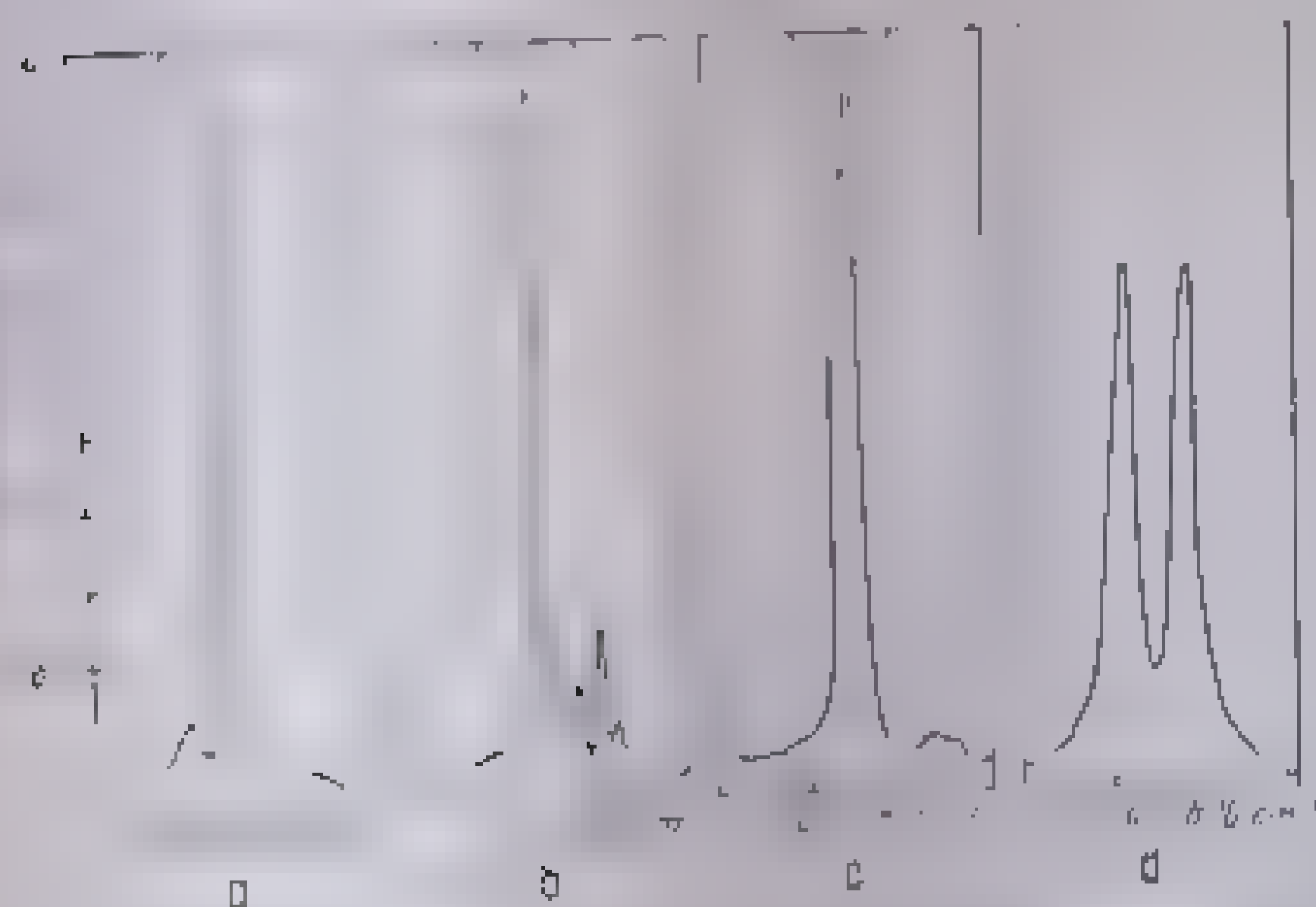


Fig. III.49 Spectrul infraroșu al *o*-xilenului (a), tetralinei (b), indanului (c) și benzociclobutenului (d) în regiunea vibrațiilor de deformare  $\gamma$ CH.

grupă de benzi este considerată caracteristică sistemului benzenic, fiind din molecula dimerului triciclic al benzociclobutadienei (fig. III.50). Un aspect analog prezintă și alți compuși conținând scheletul benzociclobutenic. Astfel, în spectrul 3,4,7,8-dibenzobicyclo-[4,2,0]-octa-1,3,5,7-tetraenului (108),

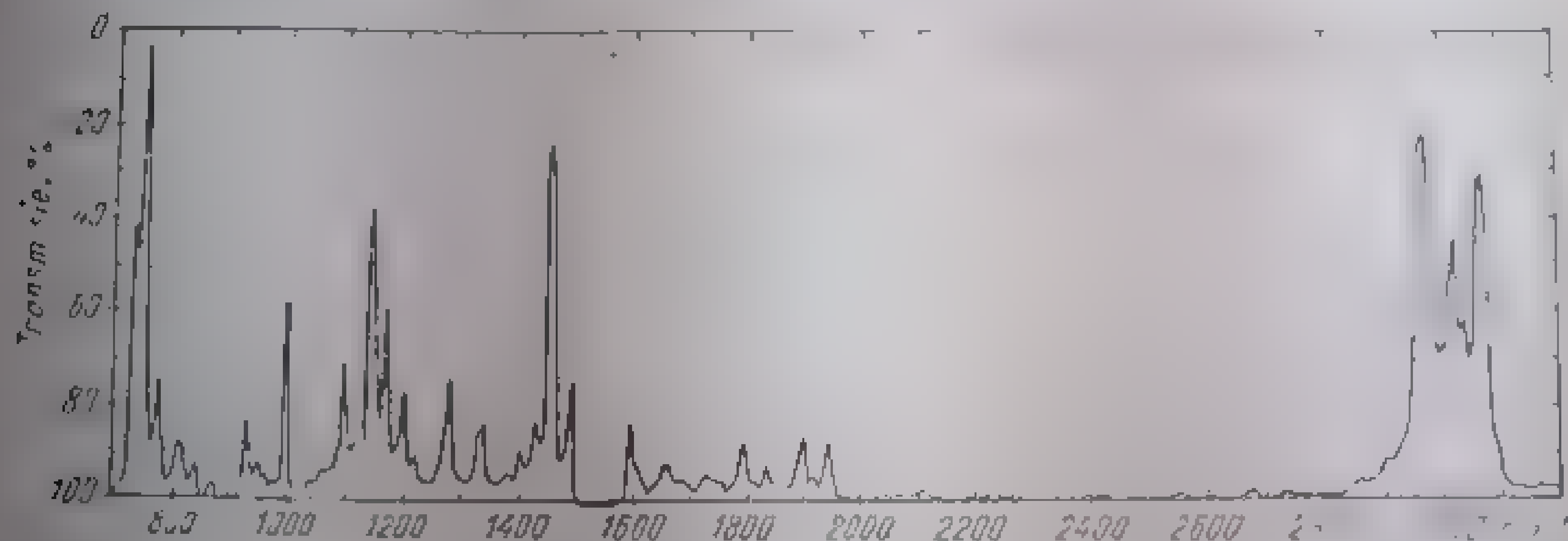


Fig. III. 50. Spectrul infraroșu al 3,4,7,8-dibenzobicyclo-[4,2,0]-octa-1,3,5,7-tetraenului (108).

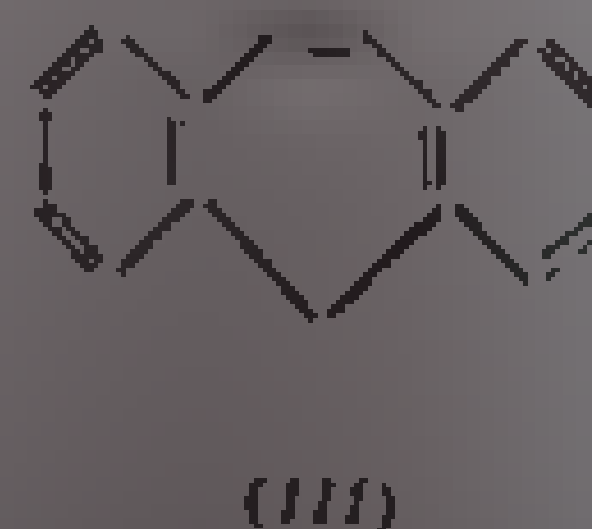
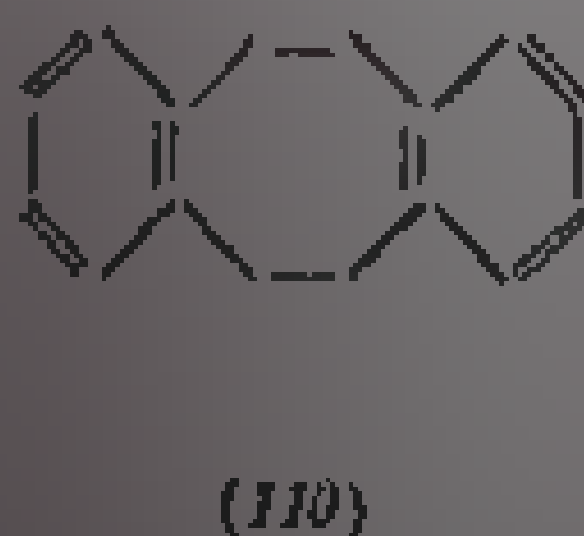
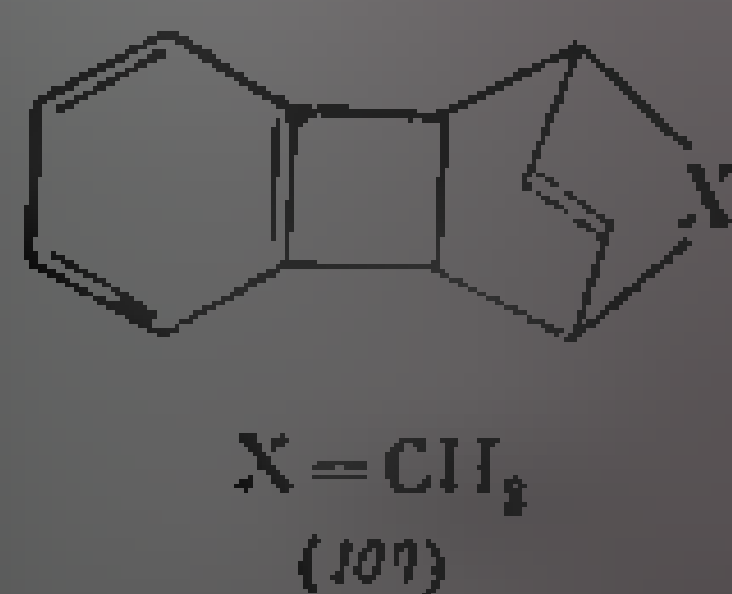
obținute prin condensarea *o*-chinodimetanului cu benzociclobutadiena, vibrațiile de deformare în afara planului ale atomilor de hidrogen din



ciclurile benzenice produc o grupă de benzi cu frecvențele de 730, 748 și 765  $\text{cm}^{-1}$  [236, 237].

În sisteme mai complicate de tipul (109), spectrele confirmă atribuțiile de mai sus [230].

În 1,2,5,6-dibenzociclooctatetraenă (110), benzile apar la 755 și 776  $\text{cm}^{-1}$  (fig. III.51), iar în dibenzocicloheptatetraenă (111), la 729, 739, 760  $\text{cm}^{-1}$ .



Compușii *meta*-disubstituiți prezintă două benzi în regiunea  $\gamma\text{CH}$ , între 690 și 725  $\text{cm}^{-1}$  și la 750–810  $\text{cm}^{-1}$  [229]. La alchil-benzeni, limitele sint cuprinse între 690 și 710  $\text{cm}^{-1}$  și între 770 și 800  $\text{cm}^{-1}$  [225]. Valoarea analitică a acestor benzi este limitată de faptul că în această regiune absorb atât compușii monosubstituiți, cât și cei 1, 2, 3-trisubstituiți.

Compuși *para*-disubstituiți prezintă o singură bandă la  $800-810\text{ cm}^{-1}$  [220]. Diferențierea de compuși *meta*-disubstituiți este posibilă datorită faptului că aceștia din urmă au o a doua bandă la frecvență mai joasă (v. mai sus și fig. III.46). Diferențierea de compuși 1,2,3,4-tetrasubstituiți se face prin compararea spectrelor în regiunea  $1660-2000\text{ cm}^{-1}$  (v. fig. III.53).

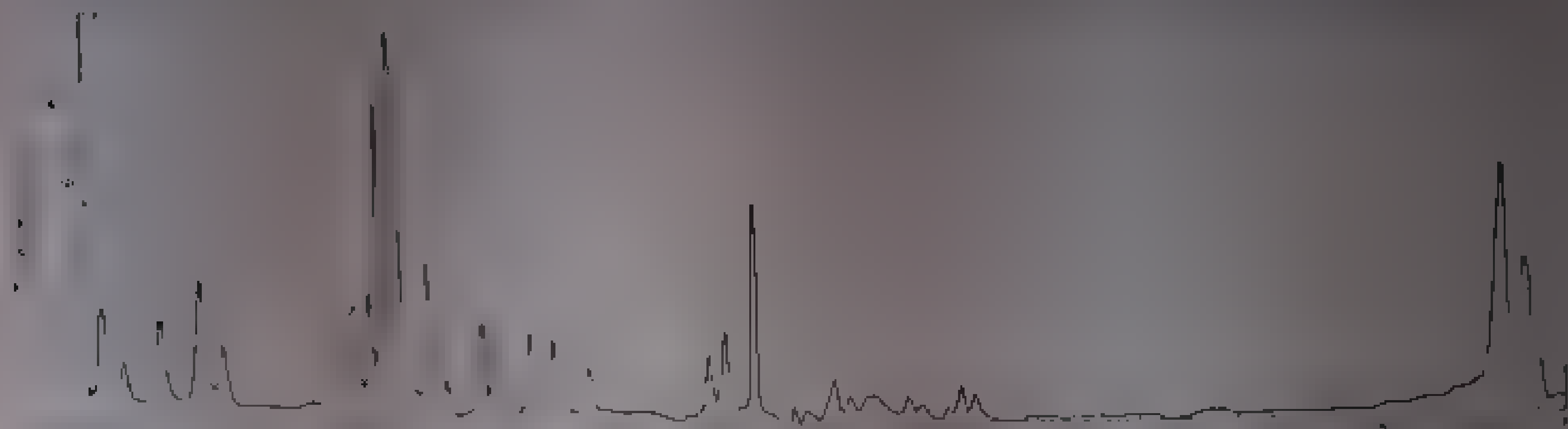


Fig. III. 51. Spectrul infraroșu al 1,2,5,6-dibenzociclooctatetraenului

Sistemul macrociclic al paraciclofanului (III.46), în care cele două inele benzenice sînt unite în pozițiile *para* prin punți formate din 2-6 grupe metilen, prezintă anomalii în spectrele infraroșu și ultraviolet [238]. În tabela III.46 sînt redată absorbțiile din regiunea deformațiilor C-H în afara planului la compuși cu  $m=2$  și  $n=2, 3, 4$ . Anomaliile au fost interpretate ca efecte ale distorsionării inelului benzenic și ale unei rezonanțe interstițiale datorită geometriei sistemului. Compușii în care  $m=n=2$  are ciclurile slab distorsionate. Molecula cu  $m=3$  și  $n=6$  revine la planaritate și prezintă, în această regiune, un spectru similar analogilor aciclici (de exemplu 1,4-dietil-benzenul sau 4,4'-dimetil-dibenzilul).

Tabela III.46

Frecvențe,  $\text{cm}^{-1}$  paraciclofani  $m=2$ ,  $n=2, 3, 4$

$n$	$m=2$	$m=3$	$m=4$
2	760	760	760
3	760	760	760
4	760	760	760

3. Compușii polisubstituiți ai benzenului. Pe măsură ce numărul de atomi de hidrogen adiacenți devine mai mic, frecvența vibrației  $\gamma\text{CH}$  crește, în timp ce intensitatea benzilor scade. În compușii pentasubstituiți, absorbția se produce între  $870$  și  $900\text{ cm}^{-1}$  [239].

Toți compușii trisubstituiți au câte două benzi intense în regiunea  $680-700\text{ cm}^{-1}$  (v. fig. III.46). Este de așteptat ca frecvența  $\gamma\text{CH}$  cea mai joasă din această serie să aparțină compușilor 1,2,3-substituiți, ale căror inele conțin trei atomi de hidrogen adiacenți. Într-adevăr, toți acești compuși absorb intens la  $760-780\text{ cm}^{-1}$ , benzile lor se pot suprapune uneori cu ale compușilor *meta*-disubstituiți în care există de asemenea trei atomi de hidro-

gen alăturată. Cealaltă bandă, mai puțin intensă, care apare între 715 și 713  $\text{cm}^{-1}$  a fost atribuită (incert) unei vibrații de deformare în plan a benzene (ΦC) analogă cu cea din xampus, în u-substituiți (690–710  $\text{cm}^{-1}$ ), *meta*-disubstituiți (690–710  $\text{cm}^{-1}$ ) și 1,3,5-trisubstituiți (680–700  $\text{cm}^{-1}$ ). Cu puține excepții, valoarea amplitudă a celor două benzi este satisfăcătoare, deoarece frecvența γCH este de obicei de peste 770  $\text{cm}^{-1}$  în funcție de poziția benzin de frecvență joasă este cu mult mai variabilă și este în afara decil în cazul compuşilor monosubstituiți.

Spectrul compuşilor *asimetri* (1,2,4) substituiți prezintă o bandă γCH a celor doi atomi de hidrogen izolați (210) care este în jur de 770  $\text{cm}^{-1}$ , aproape comună cu a compuşilor *para*-disubstituiți (210) și este de deformare a atomului de hidrogen izolat (870  $\text{cm}^{-1}$ ). Această diferență este a unei singure atom de acs. fel, în rest este aceeași ca în cazul compuşilor cel mult medie-intensă).

Compuşii 1,3,5-trisubstituiți au benzină în poziția γCH o bandă principală între 835 și 871  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzătoare vibrației γCH a celor trei atomi de hidrogen izolați [210]. Intensitatea benzii este, evident, mai mare decât în cazul compuşilor 1,2,4-substituiți, iar frecvența este, în general, puțin mai joasă. La identificarea compuşilor *simetri* trisubstituiți contribuie esențial vibrația de deformare în alata planului a melalui aromatic (ΦCC) de la 680–700  $\text{cm}^{-1}$ . În spectrul intraroșu al mesitilenei apare o

Tabela III.47

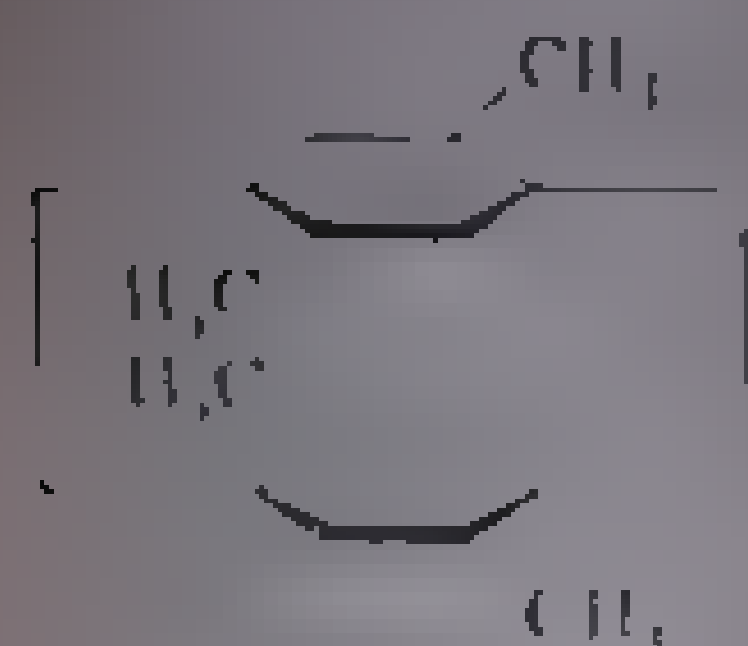
 Frecvențe γCH în 1,3,5-trialchil-benzeni (în  $\text{cm}^{-1}$ )

<div style="text-align: center;"> <math display="block">  \begin{array}{c}  R_1 \\  \diagup \quad \diagdown \\    \quad   \\  R_3 \quad R_2  \end{array}  </math> </div>			
$R_1$	$R_2$	$R_3$	γCH
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	835
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	845
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	846
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	847
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	865
CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	857
CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	858
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	870
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	871

bandă intensă la 835  $\text{cm}^{-1}$ , însoțită de o alta, mai slabă, la 881  $\text{cm}^{-1}$ . Absorbția de la 687  $\text{cm}^{-1}$  (ΦCC) permite punerea în evidență a compuşilor simetric trisubstituiți.

În compuşii 1,3,5-trialchil substituiți, frecvența benzii γCH crește o dată cu mărirea numărului de atomi de carbon din catenă, cum și cu mărirea volumului grupei alchil (tabela III.47).

Se observă o deplasare spre frecvențe mai înalte și în inelele benzenice distorsionate din sistemul paraciclofanic. Vibrația atomilor de hidrogen izolați, rămași la inelele benzenice din compusul (113), are loc la frecvența de  $906\text{ cm}^{-1}$  [211]. Banda de la  $710\text{ cm}^{-1}$  se datorește vibrației inelului distorsionat; în compusul analog nesubstituit banda apare la  $725\text{ cm}^{-1}$ .



Pentru caracterizarea tetra- și penta-substituiți nucleului benzenic există un număr relativ mic de exemple. Atribuțiile din regiunea  $800-900\text{ cm}^{-1}$ , confirmate în oarecare măsură prin aceste exemple, rămân încă nesigure.

(3) Vibrații de deformare în plan ale legăturilor CH ( $\beta\text{CH}$ ). Spectrele compuşilor aromatici conțin în regiunea  $950-1225\text{ cm}^{-1}$  o serie de benzi de intensitate relativ slabă, caracterizate prin forma lor ascuțită. Aceste benzi corespund în mare parte vibrațiilor de deformare în plan ale legăturilor CH din nucleu [220]. Importanța lor analitică este diminuată atât de intensitatea slabă cât și de faptul că în regiunea respectivă se produc numeroase absorbții ( $\nu\text{C}-\text{C}$ ,  $\nu\text{C}-\text{O}$  etc.); ele pot fi, totuși, utile în confirmarea observațiilor făcute în celelalte regiuni.

Din datele existente rezultă că se pot stabili, în oarecare măsură, limite unor domenii caracteristice diferitelor moduri de substituție (v. tabela III.48).

Identificarea unui anumit tip de substituție, în cadrul fiecărei grupe din tabela III.48 nu este practic posibilă decât prin considerarea absorbțiilor din celelalte regiuni caracteristice ale spectrului.

Tabela III.48

Grupe de benzi în regiunea  $960-1225\text{ cm}^{-1}$

Benzen substituit în pozițiile:	Frecvențe, $\text{cm}^{-1}$
1,2	1070 <sup>1</sup> 1110 <sup>2</sup>
1,3	1070 <sup>1</sup> 1090 <sup>2</sup>
1,4	1070 <sup>1</sup> 1090 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Două benzi; <sup>2</sup> nu apare în 1,3,5; <sup>3</sup> o bandă.

[d.] Vibrații de valență C—C. În molecula de benzen există trei nivele de energie asociate cu vibrațiile de valență ale atomilor de carbon din inel. Primele două ( $E_{2g}$ ,  $1585\text{ cm}^{-1}$  și  $E_{1g}$ ,  $1485\text{ cm}^{-1}$ ) sînt dublu degenerate; cel al treilea nivel nu este încă bine terminat. Singurul mod de vibrație C—C activ în infraroșu ( $E_{1u}$ ) are frecvența de  $1485\text{ cm}^{-1}$ .

Pierderea simetriei  $D_{6h}$  în compuși substituiți face ca și celelalte vibrații de valență C—C ale scheletului benzenic să fie active în infraroșu. Astfel, în compușii monosubstituiți (grupa punctuală  $C_{2v}$ ), cele două componente ale

vibrației  $E_{2g}$  ( $1585\text{ cm}^{-1}$ ) se scindează în două vibrații active din spectru ( $A_1$  și  $B_1$ );  $\nu_{1585}$  ( $111.52$ ), similar, nu este întotdeauna suficient de puternică și, în spectrele multor compuși, apare o singură bandă care reprezintă ambele absorbții. În unele cazuri, pe banda principală apare un pic mic, în alte cazuri, absorbțiile sînt distincte. Separarea celor două nivele este mai bine accentuată în cazul vibrațiilor dublu degenerate de la  $1485\text{ cm}^{-1}$  ( $E_{1u}$ ). În cazul spectrului infraroșu să apară o bandă intensă la  $1499\text{ cm}^{-1}$ .

(probabil datorită vibrației de tip  $A_1$ ) și o bandă la  $1451 \text{ cm}^{-1}$  (intensitatea de tip  $B_1$ ).

Benziile  $\nu\text{CC}$  pot fi observate și la compuşii cu substituție mono- și disubstituiți. Astfel, în spectrele acestor compuşii apar, în regiunea  $1450-1650 \text{ cm}^{-1}$ , patru benzi de absorbție principale, dintre care cele de la 1450 și 1500 și  $1600 \text{ cm}^{-1}$

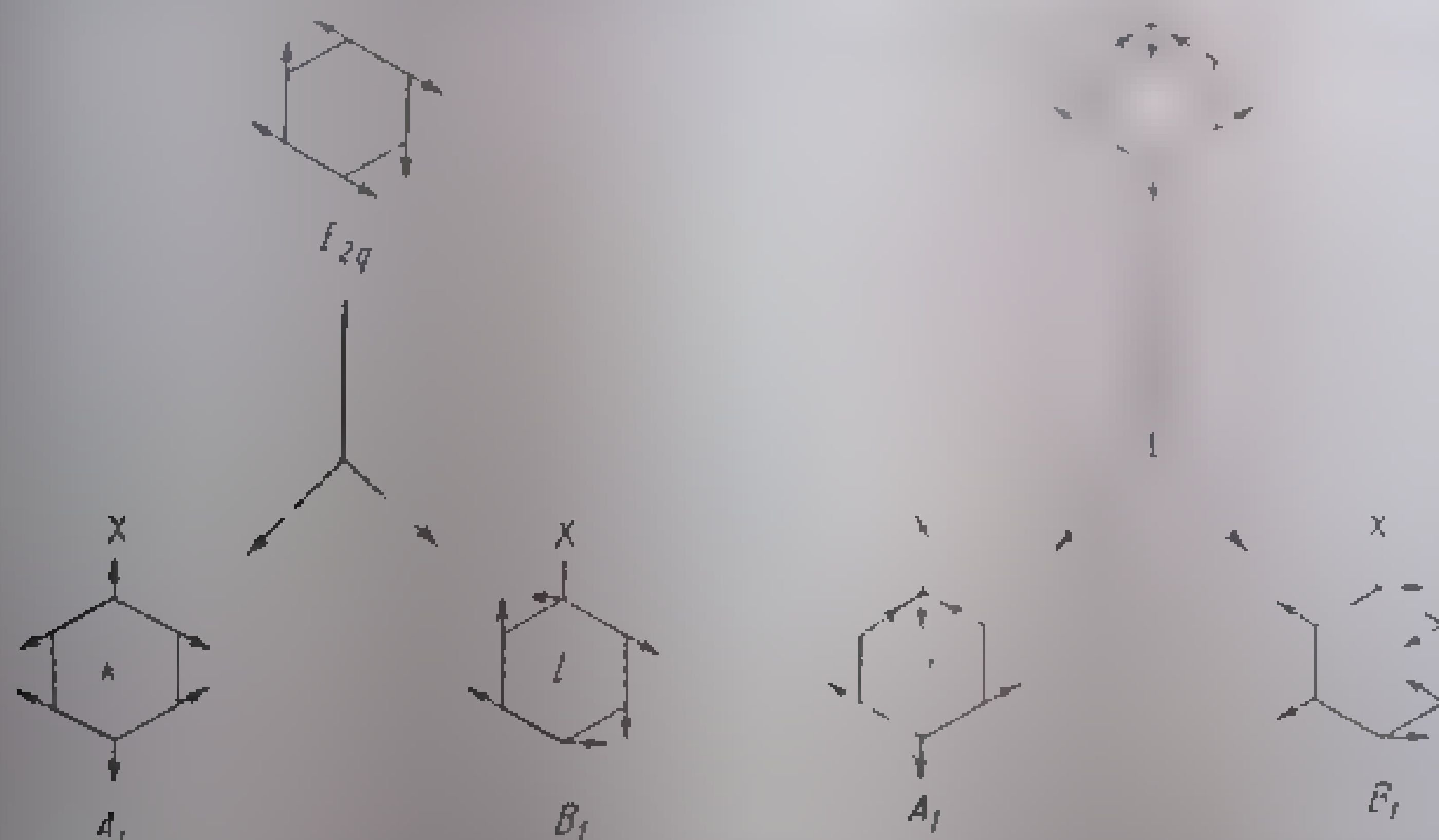


Fig. III. 52. Scindarea modurilor degenerate la trecerea de la simetria  $D_{6h}$  la  $C_{2v}$  (v. și fig. III. 43 și III. 45).

sînt deosebit de caracteristice [220, 221, 229, 233, 242, 243]. Corelate cu benzile din regiunile  $3000-3100$  și  $680-900 \text{ cm}^{-1}$ , aceste benzi folosesc la identificarea inelului aromatic. Absorbția de la  $1500 \text{ cm}^{-1}$  deosebește hidrocarburile aromatice de cele alchenice care nu prezintă benzi  $\nu\text{C}=\text{C}$  la o frecvență atât de joasă. În tabela III.49 se prezintă poziția benzilor din regiunea  $1450-1650 \text{ cm}^{-1}$  în compuşii mono- și disubstituiți ai benzenului.

Tabela III.49

Frecvențe  $\nu\text{CC}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în compuşii mono- și disubstituiți ai benzenului [220]

Modul de substituție			
mono	orto	meta	para
$1451 \pm 12i$	$1445 \pm 8i$	$1447 \pm 15m$	$1450 \pm 10m$
$1499 \pm 7fi$	$1490 \pm 11fi$	$1499 \pm 7fi$	$1512 \pm 12fi$
$1588 \pm 9s^1$	$1575 \pm 9^1 \text{ var}$	$1590 \pm 7i^1$	$1571 \pm 11s^1$
$1606 \pm 7m^1$	$1609 \pm 10^1 \text{ var}$	$1611 \pm 9i^1$	$1620 \pm 8m^1$

<sup>1</sup> În mulți compuşii, aceste benzi de absorbție sînt contopite într-o singură bandă.

Notațiile din tabelă au următoarele semnificații:  $fi$  = foarte intensă,  $i$  = intensă,  $m$  = medie,  $s$  = slabă,  $var$  = variabilă.

Din datele prezentate în această tabelă rezultă că de la o clasă de compuşii la alta, poziția benzilor variază mai puțin decît intensitatea lor. Mediile aproximative ale frecvențelor cuprinse în tabelă sînt: 1450, 1500, 1580 și



1610  $\text{cm}^{-1}$ . În cele ce urmează se face o scurtă descriere a celor patru domenii în care apar benzile  $\nu_{\text{CC}}$ .

Banda de la  $1450 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . Ipoteza existenței unei vibrații  $\nu_{\text{CC}}$  în regiunea  $1450 \text{ cm}^{-1}$  [214] a fost confirmată în urma studiilor amănunțite a unui număr mare de compuși de substituție ai benzenului [220, 221, 245]. Limitele domeniului au fost stabilite prin cercetarea unei serii de compuși monosubstituiți care absorb între  $1439$  și  $1470 \text{ cm}^{-1}$  [221]. Valoarea analitică a benzii este mică în cazul compușilor substituiți cu grupe alchil din cauza posibilității de suprapunere cu absorbția vibrației de deformare CH din grupele  $\text{CH}_2$ . În unele cazuri (nitrobenzen, anilină), intensitatea benzii este mică. Banda este ușor de identificat în compușii halogenați ai benzenului.

Banda de la  $1500 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ . Majoritatea compușilor aromatici absorb relativ intens în jurul poziției  $1500 \text{ cm}^{-1}$  [220, 221, 245]. Benzile compușilor *para*-substituiți și 1,2,4-trisubstituiți apar la frecvențe mai înalte; compușii 1,2,3-trisubstituiți absorb la frecvențe mai joase. Poziția benzilor pare a fi influențată de electronegativitatea substituenților, dar, în orice caz, mai puțin decât de poziția relativă a acestora. Rezultă, așadar, că absorbțiile din aceasta regiune nu constituie practic un indice referitor la natura substituenților și, numai în anumite cazuri, în asociație cu banda de la  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (v. mai jos), pot aduce informații asupra tipului de substituție [225].

Benzile de la  $1600 \pm 25$  și  $1580 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . După cum s-a arătat, în compușii substituiți scindarea benzii fundamentale dublu degenerată  $E_{2g}$  din benzen este de multe ori insuficientă pentru a se putea observa distinct benzile corespunzătoare. Separarea lor este însă accentuată în cazul conjugării inelului aromatic cu duble legături C=C [242] sau C=O [246] și este însoțită de o creștere considerabilă a intensității benzii de la  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Banda de la  $1600 \text{ cm}^{-1}$  este foarte constantă în compușii monosubstituiți ( $1600 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ ), frecvența ei scade în compușii 1,2,3-trisubstituiți și crește în compușii *para*-substituiți. În general, deplasările benzii într-un sens sau altul au loc concomitent cu ale benzii de la  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Până la un anumit grad, influența substituenților electronegativi se manifestă prin deplasarea benzii către lungimi de undă mai mici [221]. Cu excepția câtorva compuși în care se observă o înclinare extremă ale domeniului [247 a], banda de la  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , în special de la  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , este puțin influențată (pozițional) de natura substituenților, poziția relativă a acestora putând să varieze, în unele cazuri, un rol mai important în deplasarea (de altfel nu prea mare) a benzii.

Modificările pozitive ale benzilor de la  $1450$ – $1650 \text{ cm}^{-1}$  sunt însă mult mai puțin importante decât variațiile de intensitate observate de la un tip la altul. Dacă se consideră exemplele compușilor care au grupă punctuală  $C_s$  (mono- sau *para*-disubstituiți) se pot distinge cauzele principale care conduc la variația intensității benzilor [247].

În cazul substituenților care produc numai o perturbare neînserianată în repartiția sarcinilor din inel, vibrațiile *e* și *d* (fig. III, 15) ar trebui să dea loc unor absorbții slabe, în timp ce vibrațiile *e* și *f* provenind din fundamentală  $E_{1g}$ , activă în infraroșu, ar trebui să împartă între ele intensitatea absorbției corespunzătoare a benzenului nesubstituit.

Dacă, prin caracterul său, substituenții poate să aducă o modificare a repartiției sarcinilor în nucleul aromatic, această modificare nu poate fi decât simetrică în raport cu planul  $\sigma_v$ , perpendicular pe planul moleculei și din cele mai influențate (în punctul de vedere al măsurasilor sale) sunt vibrațiile, în acest caz, vibrațiile de tip  $A_1$  (fig. III.15, c și e).

Pe de altă parte, modificarea relativă a intensităților va fi mai mare în c și d decât în e și f, deoarece însași alți vibrații  $A_1$  (de exemplu  $\nu_{10}$ ) sunt dependente de existența lui X (și a lui Z, în cazul c și d) în distribuția sarcinilor. Rezultă că cea mai mare variație de intensitate este pentru vibrațiile datorite vibrației c (1000  $\pm$  25  $\text{cm}^{-1}$ ); variația este în general mai mare în d și e și relativ mică pentru f. În sistemele conjugate cu o lungime de conjugare c și d ar trebui să crească mai mult sau mai puțin intensitatea vibrației c și f, ceea ce perturbăm sarcinilor; la vibrația e adesea variația este mai puțin prevăzută.

Pentru confirmarea experimentală a acestor rezultate s-au ales un grup de compuși în care substituenții sînt: 1) donori puternici de electroni (efect +E;  $\text{NR}_2$ , OR); 2) donori slabi de electroni (substituenți legăți de nucleu printr-un atom de carbon saturat) și 3) acceptori puternici de electroni (efect -E, C=O,  $\text{NO}_2$ , direct legate de nucleu). Tabelul III.50 cuprinde mediile frecvențelor și coeficienților de extincție aparentă ale benzilor la compuși monosubstituiți ai benzenului.

Tabela III.50

Mediile frecvențelor și coeficienților de extincție aparentă  $\epsilon^{(a)}$  în  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  [247]

R	Modul de vibrație							
	$A_1(c)$		$B_1(d)$		$A_1(e)$		$B_1(f)$	
	$\text{cm}^{-1}$	$\epsilon^{(a)}$	$\text{cm}^{-1}$	$\epsilon^{(a)}$	$\text{cm}^{-1}$	$\epsilon^{(a)}$	$\text{cm}^{-1}$	$\epsilon^{(a)}$
Donor puternic de electroni	1603	200	1586	80	1498	155	1451	30
Donor slab de electroni	1605	10	—	—	1499	10	1454	45
Hydrogen <sup>1</sup>	(1585) <sup>1</sup>	0	(1585) <sup>2</sup>	0	(1581) <sup>2</sup>	(10)	(1481)	(10)
Acceptor de electroni	1601	50	1585	35	1489	15	1451	55

<sup>1</sup> În benzen, este o singură bandă la 1585  $\text{cm}^{-1}$  (fundamentală  $F_{2g}$ , activă în Raman) și 1481  $\text{cm}^{-1}$  ( $F_{1g}$ , activă în infraroșu); pentru claritatea comparativă, intensitatea benzii  $F_{1g}$  ( $\epsilon^{(a)} = 80$ ) a fost egal distribuită celor două componente.

<sup>2</sup> Frecvențe din spectrul Raman.

Așa cum s-a prevăzut, cele mai mari variații s-au observat în cazul vibrației c, iar cele mai mici, în cazul vibrației f. Modificările relative de intensitate sînt mai mari pentru c și d decât pentru e și f. Intensitatea benzii de la 1500  $\text{cm}^{-1}$  pare să crească pentru orice substituent donator de electroni atașat direct la nucleu. În sistemele neconjugate, benzile din regiunea 1450-1650  $\text{cm}^{-1}$  sînt deseori puțin intense; banda de la 1500  $\text{cm}^{-1}$  este în general mai intensă. În toți compușii în care nucleul aromatic este conjugat cu o

dublă legătură ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $NO_2$  etc.), intensitatea benzilor, în special a celor de la  $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ , crește; intensitatea benzii de la  $1500\text{ cm}^{-1}$  este ușor diminuată (intensitatea ei coboară sub intensitatea benzilor de la  $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ ). În unele cazuri, banda de la  $1600\text{ cm}^{-1}$  devine atât de intensă, încît depășește pe cea a grupei carbonil, iar dacă aceasta este implicată într-o legătură de hidrogen, deplasarea benzii corespunzătoare nu mai poate fi determinată cu suficientă precizie pentru a constitui un criteriu în aprecierea gradului de asociere al moleculei.

[f.] Vibrații de inel. În molecula de benzen au loc vibrații de ansamblu ale atomilor de carbon care alcătuiesc inelul aromatic; acestea sînt cunoscute sub denumirea de vibrații de inel. Din cauza simetriei moleculare, toate vibrațiile de inel ale benzenului sînt inactice în infraroșu. În compuși de substituție, ele produc absorbții, dintre care unele sînt caracteristice. Astfel, vibrația p din fig. III.15, care sugerează o mișcare de "respirație" a nucleului, are o frecvență relativ constantă ( $1000 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ ) și apare, cu intensitate variabilă, în compuși monosubstituiți, meta-disubstituiți și în majoritatea celor trisubstituiți, completînd aspectul caracteristic al vibrațiilor din regiunea  $900-1225\text{ cm}^{-1}$  (v. p.278). Poziția benzu este influențată de substituenții din pozițiile *orto* și *para*, astfel încît absorbția nu mai poate fi identificată. Vibrația de deformare în plan ( $\alpha-C-C-C$ ) a inelului aromatic (fig. III.45,s) produce o absorbție slabă la  $620 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  în spectrele compușilor monosubstituiți. Una dintre cele mai caracteristice benzi aromatice, ușor de identificat în compuși monosubstituiți ( $697 \pm 11\text{ cm}^{-1}$ ), meta-disubstituiți ( $690 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ ) și 1,3,5-trisubstituiți ( $690 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ ), este datorită vibrației de deformare în afara planului a inelului benzenic ( $\Phi CC$ ), reprezentată în fig. III.15, p. Așa cum s'a arătat, această bandă are o importanță deosebită în caracterizarea tipului de substituție a compușilor aromatici. O a doua vibrație de deformare a inelului, în afara planului (fig. III.13, v. p.268), apare în regiunea  $400\text{ cm}^{-1}$ . Se pare că o dată cu progresele tehnice care permit măsurarea regiunilor  $400-650\text{ cm}^{-1}$  se vor putea stabili noi absorbții caracteristice pentru compunții aromatici; acestea ar fi datorite unei participări în vibrații de deformare ale grupelor substituent-mel [230, 248, 249]. În tabelul III.1 s'au înregistrat unele derivate ale benzenului în regiunea  $250-650\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela III.51

Frecvențele unor compuși monosubstituiți ai benzenului în regiunea  $250-650\text{ cm}^{-1}$

	Frecvențe $\text{cm}^{-1}$			
	1000-1500 $\text{cm}^{-1}$			
Benzen	1601 s	1493 s	1452 s	1437 s
Clorbenzen	610 s, 467 r, 415 r,	307 r	291 r	
Brombenzen	615 s, 458 fl,	311 m		
Toluen	633 s, 521 s,	465 l,	347 m	

Absorbții caracteristice în regiunea  $1660-2000\text{ cm}^{-1}$ . Benzile de  $C-H$  din gruparea  $CH$  din anelurile aromatice și  $CH$  din regiunea  $680-1000\text{ cm}^{-1}$  apar cu intensități slabe, între  $1660$  și  $2000\text{ cm}^{-1}$  [250-252].

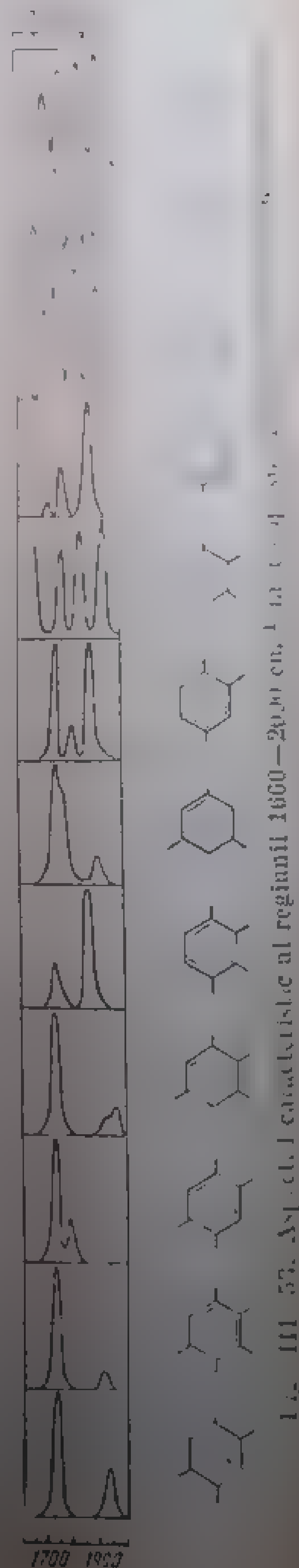
După cum s-a arătat, benzile din regiunea  $680-900\text{ cm}^{-1}$  sînt caracteristice diferitelor tipuri de substituție (v. p. 271); rezultă că și armonicele sau benzile de combinație corespunzătoare trebuie să constituie aspecte tipice care pot fi corelate cu modul de substituție a inelului. Ca și fundamentalele lor, aceste benzi nu sînt practic influențate de natura substituenților.

În general, compușii aromatici prezintă în multe benzi în regiunea  $1660-2000\text{ cm}^{-1}$  și majoritatea celorlalți compuși organici. Aceste benzi sînt însă de mică intensitate ( $\varepsilon^{(0)} \approx 5$ ) și pentru studiul regiunii este necesar să se lucreze cu filme de celule de grosime apreciabilă (0,1 mm) sau cu straturi groase (1 mm) de soluții concentrate (circa 10%). Ținîndu-se seamă, în acest din urmă caz, de necesitatea unei compensări corecte a absorbției dizolvantului (v. prepararea probelor la p. 154).

În fig. III.53 se redă aspectul caracteristic al absorbției compușilor aromatici în regiunea  $1660-2000\text{ cm}^{-1}$ . Simplificarea aspectului spectrului la compuși mai simetrici sau cu substituție înaintată se explică prin micșorarea numărului frecvențelor fundamentale active  $\gamma\text{CH}$ .

Ținînd seamă de originea și de semnificația benzilor din această regiune se poate afirma că numărul și intensitatea lor constituie elemente de analiză mai importante decît pozițiile pe care le ocupă. Astfel, în spectrele compușilor monosubstituiți apar întotdeauna patru benzi a căror intensitate scade spre frecvențe joase. Mici excepții fac clor- și brom-benzenul, fenolul etc., în care au loc unele modificări în pozițiile benzilor și în distribuția intensităților; aceste modificări sînt însă limitate și aspectul general al regiunii este foarte apropiat de cel standard (v. fig. III.53). Este important faptul că modificările poziției și intensității datorite unor substituenți nu duc la aspecte asemănătoare cu cele caracteristice altor tipuri de substituție; ele păstrează, în general, caracteristicile tabloului standard.

Folosirea regiunii  $1660-2000\text{ cm}^{-1}$  în scop analitic poate fi îngreunată sau exclusă fie prin apariția unor fundamentale sau a altor armonice, fie prin influența manifestată de anumiți substituenți. Cea mai importantă fundamentală care poate să apară între  $1660$  și  $2000\text{ cm}^{-1}$  este aceea a grupei carbonil; banda  $\nu\text{C}=\text{O}$ , extrem de intensă, acoperă în cea mai mare parte această regiune. Apariția unei armonice



„străine“ (de exemplu armonica fundamentalei  $910\text{ cm}^{-1}$  din stiren (v. p. 243) este, în general, ușor de recunoscut și, de cele mai multe ori, nu stăjeneste analiza. În cazurile de monosubstituție cu fluor, eteri sau cu grupe  $\text{NO}_2$  are loc o modificare considerabilă a aspectului regiunii, fără să apară însă un tablou asemănător cu al celorlalte tipuri de substituție, care ar putea duce la confuzii.

Tabela III.52

Frecvențe  $\nu_{\text{CH}}$  saturat ( $\text{cm}^{-1}$ ) în alchil-benzeni

Compusul	$\nu_{\text{CH}}$ , sim	$\nu_{\text{CH}}$ , asim	$\nu_{\text{CH}}$
Toluen	2867	2913	2930 2923
<i>o</i> -Xilen	2851	2919	
<i>m</i> -Xilen	2856	2915	
<i>p</i> -Xilen	2865	2916	
Etil-benzen	2890	2968	
Izopropil-benzen	2861	2971	2923
<i>tert</i> -Butil-benzen	2870	2962	

**zenilor.** În alchil benzeni, vibrațiile de valență  $\text{CH}$  ale grupelor metil și metilen din catenele laterale se produc la frecvențele normale din alcani. Face excepție grupa  $\text{CH}_3$ , legată direct de nucleul aromatic: vibrația de valență asimetrică are o frecvență cu  $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$  mai joasă decât în alcani; frecvența vibrației simetrice este diminuată cu  $7\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  [222]. În tabela III.52 sînt redată frecvențele  $\nu_{\text{CH}}$  din grupele  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  la o serie de alchil-benzeni.

## 2. Hidrocarburi aromatice polinucleare

Numărul mare de hidrocarburi care se încadrează în această clasă nu permite o tratare unitară a acestui domeniu. Relațiile obținute în studiul spectrelor compuşilor aromatici mononucleari nu pot fi transpuse integral la compuşii polinucleari, datorînd exempl. vîrsta și diversitatea structurii acestora. Alături de spectrele infraroșii sînt spectrele în ultraviolet care, împreună cu datele preluate pentru caracterizarea sistemelor de condensare, cum și a diferitelor particularități structurale.

În cazul compuşilor monociclici, de asemenea, și benzi caracteristice în regiunile  $3000\text{--}3100$ ,  $1500\text{--}1600$  și  $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  [253].

În tabelul III.53 sînt redată spectrele unor hidrocarburi polinucleare tipice.

Se poate observa că în regiunea de vibrații de deformare de la  $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  nucleul aromatic benzi variază cu structura hidrocarburii polinucleare. Notăm că [253] are o bandă intensă la  $780\text{ cm}^{-1}$ . Antracenui, care este compus din trei benzi nucleare, prezintă două benzi intense, la  $725$  și  $880\text{ cm}^{-1}$ . [253] prezintă la antrenol prezenta de asemenea două benzi, la  $730$  și  $810\text{ cm}^{-1}$ .

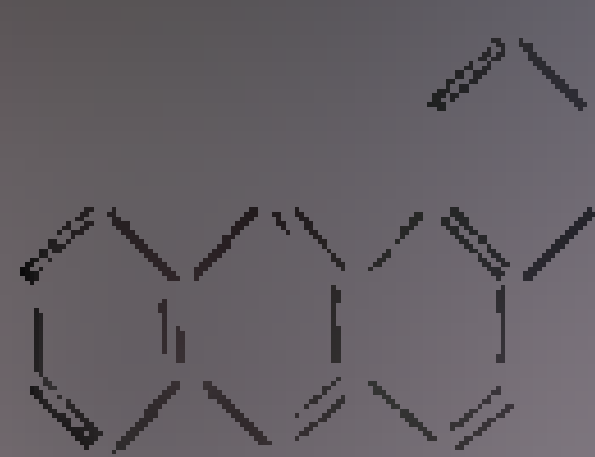
Într-o serie de compuşii nucleului 1,2-benzaantracenui (III.4) se remarcă două benzi caracteristice, benzi intense la  $890\text{ cm}^{-1}$ , considerată caracteristică compuşilor cu schelet antracenic central (prin analogie cu secvența de la 890 din benzenul 1,2,3,4-tetrasubstituit). Astfel 1,2,3,4-dibenzaantracenui



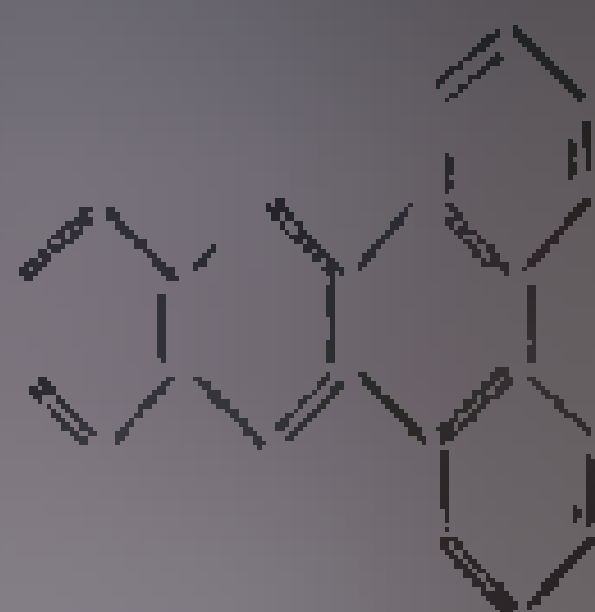
$a$  = valdolen;  $b$  = valroen;  $c$  = leandren;  $d$  = acenfliden (in U.S. so c.c.d.)



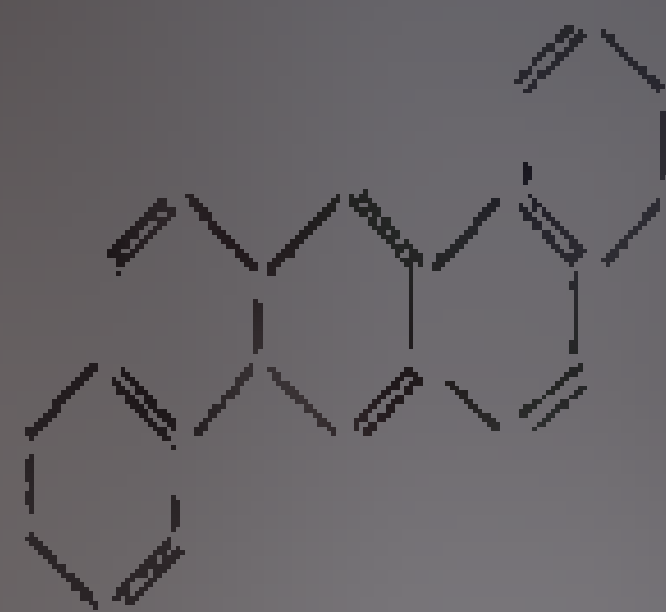
(115), 1,2,5,6-dibenzantracenu (116) și 1,2,6,7-dibenzantracenu (117), care conțin un schelet antracenic central, prezintă o bandă la  $890\text{ cm}^{-1}$ . Absorb-



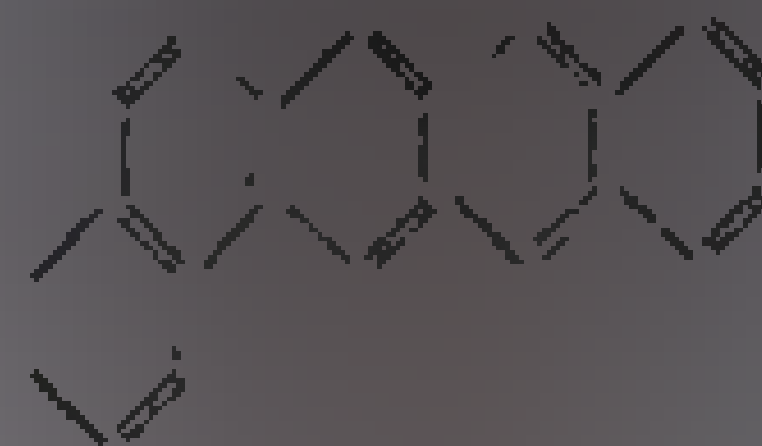
(114)



(115)



(116)



(117)

ția nu apare în sisteme aromatice policondensate care nu conțin un schelet antracenic (de exemplu crisen, 1,2,5,6-dibenzofenantren, 1,2- și 3,1-benzofluoren). Face excepție 9,10-dihidrofenantrenul cu o absorbție slabă la această frecvență [253, 259, 260].

La o serie de metil-naftaline [261 -263] spectrul infraroșu a folosit la identificarea compușilor respectivi. Frecvența de deformare în afara planului  $\gamma\text{CH}$  din naftalinele  $\alpha$  și  $\beta$ -monosubstituite cu substituenți de ordinul I și II nu prezintă modificări [264]. S-au stabilit relații între frecvențele de inel și gradul și tipul de substituție [261].

Aspectul regiunii  $650 - 1000\text{ cm}^{-1}$  din spectrele compușilor substituiți cu grupe alchil sugerează, ca și în cazul hidrocarburilor mononucleare, existența unei corelații între numărul și poziția benzilor și numărul și poziția atomilor de hidrogen ramași la nucleu. Datele existente pînă în prezent sînt însă insuficiente pentru confirmarea acestei ipoteze [253, 259 - 261].


Frecvența grupelor  $\text{CH}_3$  legate de inelele aromatice policiclice condensate, în regiunea vibrațiilor de valență și a vibrațiilor de deformare [265, 266], prezintă unele deplasări datorite efectelor sterice.

### 3. Compuși cu schelet trifenil-metanice

În urma studierii mai multor compuși care conțin restul  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$  s-a observat apariția constantă a unei benzi de intensitate medie la  $1179 - 1190\text{ cm}^{-1}$

Tabela III, 73

Frecvențele benzilor  $\nu\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  în regiunea  $1150 - 1300\text{ cm}^{-1}$

			
$\nu_{\text{CH}}$	1184	$\nu_{\text{CH}}$	1280
$\nu_{\text{CH}}$	1179	$\nu_{\text{CH}}$	1279
$\nu_{\text{CH}}$	1181	$\nu_{\text{CH}}$	1281
$\nu_{\text{CH}}$	1181	$\nu_{\text{CH}}$	1282
$\nu_{\text{CH}}$	118	$\nu_{\text{CH}}$	1280
$\nu_{\text{CH}}$	1190	$\nu_{\text{CH}}$	1278
$\nu_{\text{CH}}$	1187	$\nu_{\text{CH}}$	1275
$\nu_{\text{CH}}$	1185	$\nu_{\text{CH}}$	1282
$\nu_{\text{CH}}$	1183	$\nu_{\text{CH}}$	1280
$\nu_{\text{CH}}$	1182	$\nu_{\text{CH}}$	1272

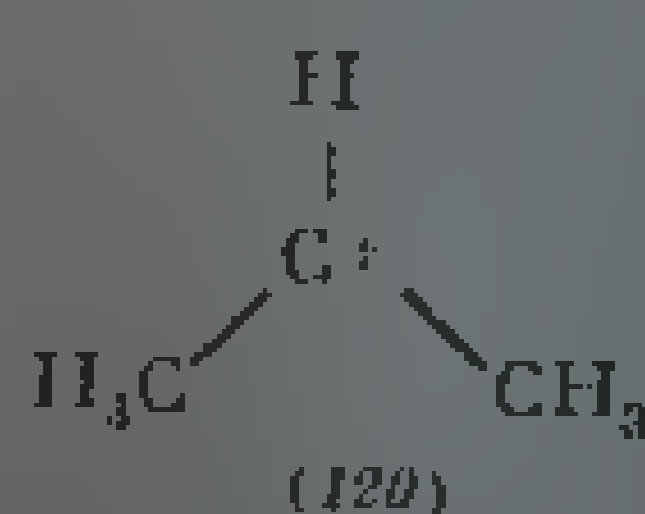
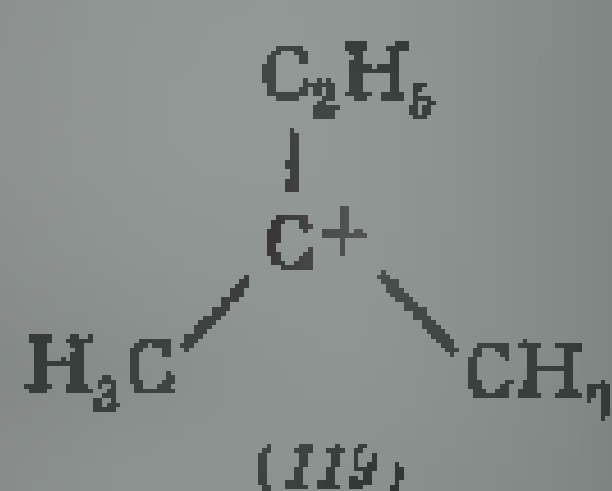
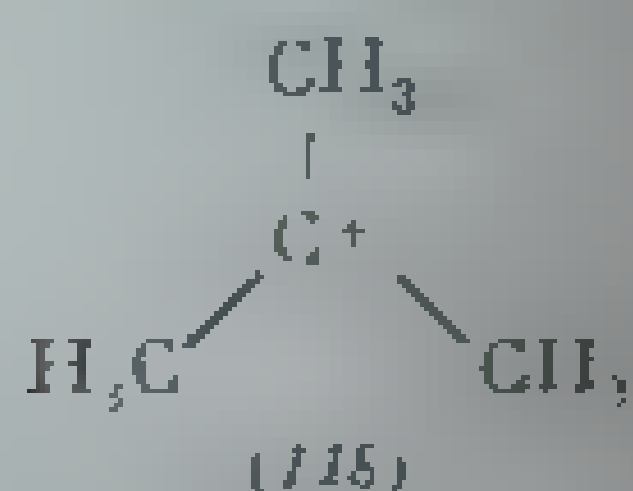
și a unei benzi slabe la  $1270-1290\text{ cm}^{-1}$  [267-269]. Aceste absorbții au fost atribuite vibrațiilor de valență a legăturii  $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  prin analogie cu vibrațiile de valență simetrică (în fază) și asimetrică (în contrafază) a grupelor  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  [270]. În tabela III.53 sînt redată frecvențele benzilor menționate.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{D}$  prezintă benzi la  $1191$  și  $1283\text{ cm}^{-1}$  [271]. În halogenurile de *terț*-butil, frecvența primei benzi scade cu  $50-70\text{ cm}^{-1}$  față de hidrocarburele respective iar a doua, cu  $10-20\text{ cm}^{-1}$ . În  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Cl}$  nu se observă astfel de deplasări. În spectrul  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  banda de la  $1280\text{ cm}^{-1}$  nu a putut fi identificată [269]. Poziția benzilor  $\nu\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  este influențată de natura dizolvantului [272]. Banda de la  $1179-1190\text{ cm}^{-1}$  poate fi considerată caracteristică; absența acestei benzi arată că în structura moleculei cercetate lipsește grupa  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}$ .

287

## D. CATIONI ORGANICI

### 1. Carbocationi

Carbocationii conțin în molecula lor un atom de carbon cu hibridizare  $\text{sp}^2$  și un orbital  $p$  vacant, nehibridizat (fig. III.55). Conform teoriei mecanic-cuantice, astfel de ioni au o configurație plană. Pentru cîțiva ioni simpli de *terț*-carboniu s-au calculat modurile normale de vibrație [273, 274] și s-au atribuit frecvențele. Astfel, la cationii *terț*-butil (118), *terț*-amil (119),



izopropil (120) și perdeutero-derivații respectivi, absorbțiile din spectrele infraroșu corespund calculelor bazate pe un model planar. Cationul *terț*-butil are simetrie  $\text{C}_{3h}$  (118 a), iar cationul izopropil, simetrie  $\text{C}_{2v}$  (120 a).

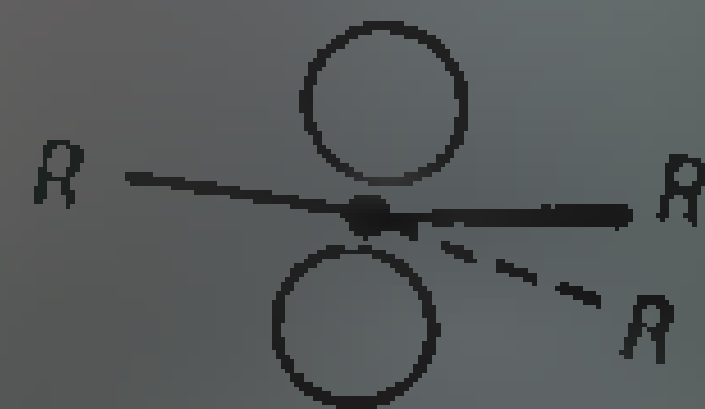
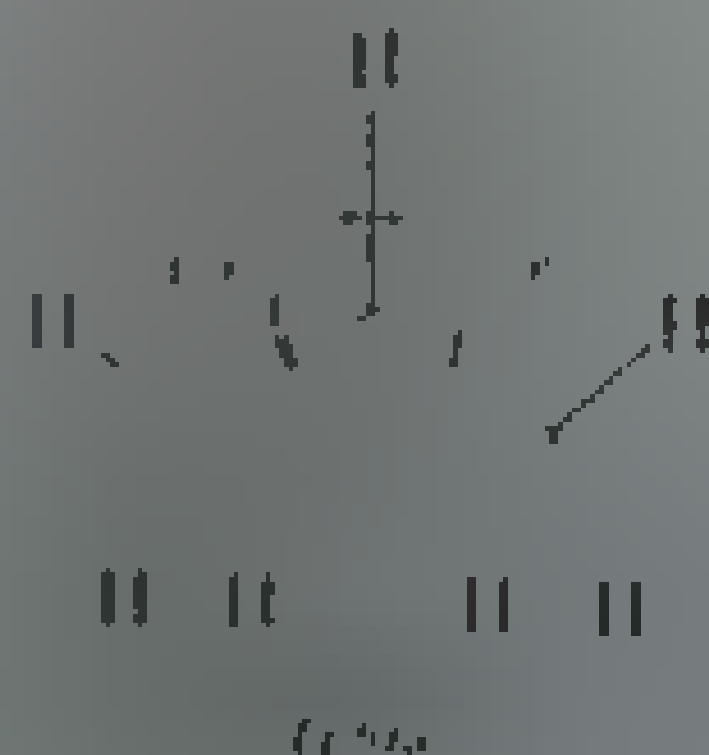


Fig. III. 5 a. Carbocation terțiar.

Spectrele au fost determinate în exces de  $\text{SbF}_5$ , în complexul  $\text{R}_3\text{C}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$  obținut din reacția:



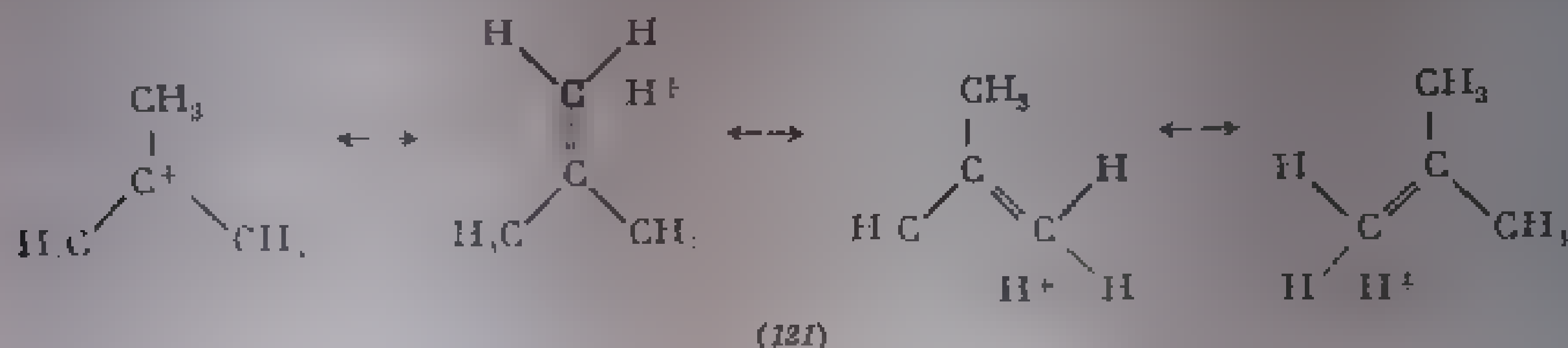
Atribuțiile benzilor observate în spectrele hexafluoroantimoniatilor de *terț*-butil și perdeutero-*terț*-butil sînt redată în tabela III.54

Tabela III.54

Frecvențele cationului *tert*-butil din  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ \text{SbF}_6^-$  și  $(\text{CD}_3)_3\text{C}^+ \text{SbF}_6^-$  [273]

Frecvențe observate, $\text{cm}^{-1}$		Atribuții
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	$(\text{CD}_3)_3\text{C}^+$	
2830 <i>t</i>	2032 <i>t</i>	Vibrație de valență $\text{CH}_3$
2500 <i>s</i>		Vibrație de combinație ( $\nu_3 + \nu_9$ )
1455 <i>s</i>	1070 <i>fs</i>	Vibrație de deformare $\text{CH}_3$
1290 <i>fi</i>	1350 <i>t</i>	Vibrație de valență $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ asim
1070 <i>m</i>		Vibrație de legănare în plan $\text{CH}_3$
962 <i>ms</i>		Vibrație de legănare în plan $\text{CH}_3$
1310 acoperit	955 <i>t</i>	Vibrație de deformare $\text{CH}_3$

Se constată că frecvența  $\nu_{\text{CH}}$  este neobișnuit de joasă, în timp ce frecvența vibrației asimetrice de schelet este excepțional de înaltă. Aceste caracteristici au fost atribuite parțial unei rezonanțe între structuri de tipul (121) care au



ca efect de ansamblu măsurarea constantei de forță a legăturilor C—H și creșterea tăriei legăturii C—C [273].

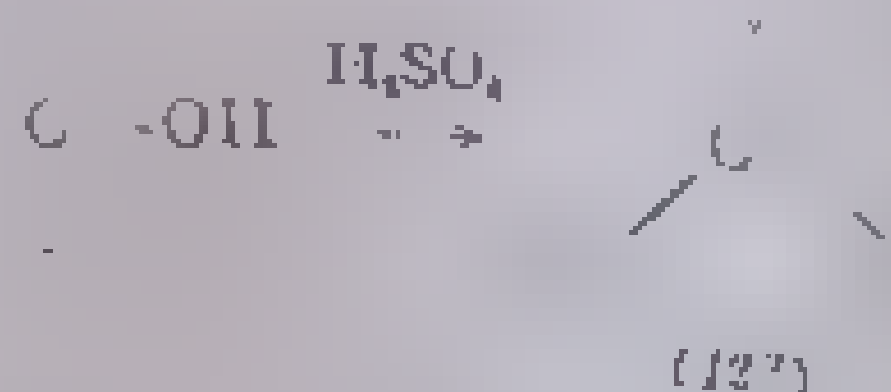
Pentru cationul izopropil din  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ \text{SbF}_6^-$ , atribuțiile frecvențelor sînt redată în tabela III.55

Tabela III.55

Frecvențele cationului izopropil din complexii  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ \text{SbF}_6^-$  și  $(\text{CD}_3)_2\text{CD}^+ \text{SbF}_6^-$  [273]

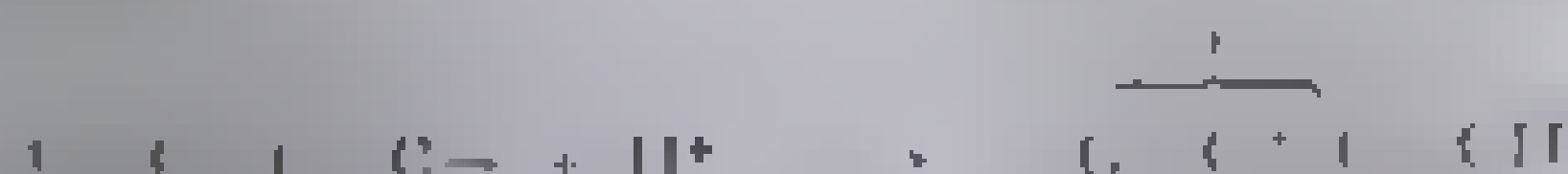
Frecvențe observate ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuții
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$	$(\text{CD}_3)_2\text{CD}^+$	
2900		Vibrații de valență $\text{CH}_3$
1450		Vibrații de deformare $\text{CH}$ în plan
1270		Vibrații de valență asim C—C—C
1100		

În compusul izopropil-metil (122) obținut din triciclopropil-metanol și acid sulfuric, vibrațiile caracteristice dau loc unor absorbții

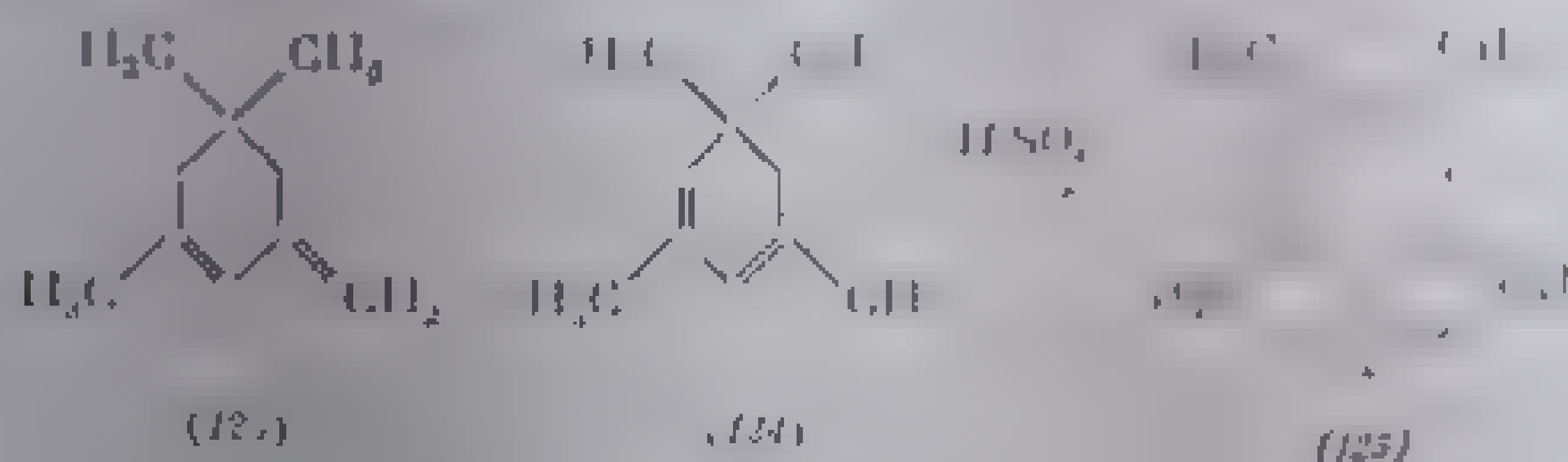


intense, la 837, 1279 și 1445  $\text{cm}^{-1}$  [275].

*Cationii alchenil*, formați în reacția dienilor cu acid sulfuric, conțin sistemul conjugat alilic

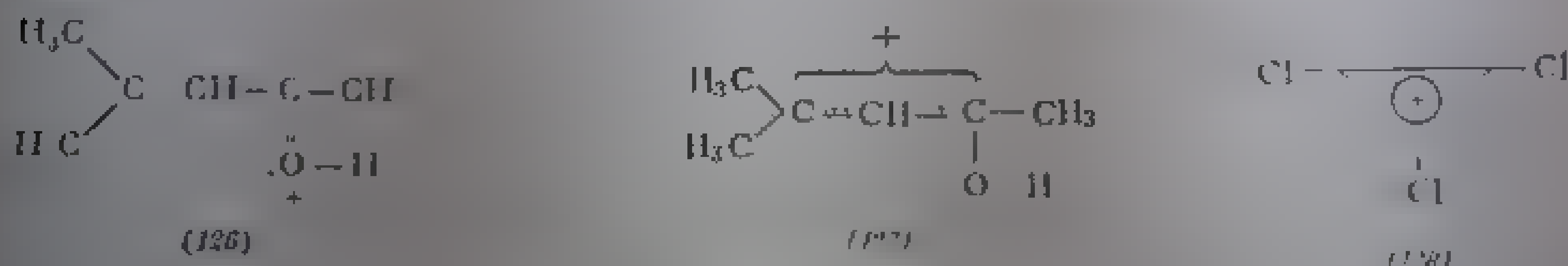


În spectrul cationului alchenilic format la tratarea acetonei cu acid (123) și (124) cu acid sulfuric concentrat, apare o singură bandă caracteristică, la  $1533 \text{ cm}^{-1}$ , care a fost atribuită sistemului nesaturat din (123).



Absorbția are o poziție intermediară atât în frecvența multor legături simple C—C și a unei legături duble C=C; intensitatea benzii este însă de aproximativ 10 ori mai mare decât a legăturilor duble, conjugate.

Contribuția dominantă a structurii alilice (127) din cetone protonate  $\alpha, \beta$ -nesaturate a fost demonstrată la t-metil-3-penten-2-ona- $\text{H}^+$  (126) prin absorbția intensă de la  $1510 \text{ cm}^{-1}$  [276] corespunzătoare cationului alchenil ( $1533 \text{ cm}^{-1}$ ).



A doua bandă, care apare la  $1595 \text{ cm}^{-1}$  în cetonele protonate, a fost atribuită de asemenea vibrației de valență a sistemului alilic, deși absorbții între  $1590$  și  $1610 \text{ cm}^{-1}$  apar și în alte cetone protonate, inclusiv acetonă, dicitlopropil-cetonă etc. [276].

În spectrul cationului stabil de triclor-ciclopropeniu (128) (izolat sub formă  $\text{C}_3\text{Cl}_3^+\text{AlCl}_4^-$  și  $\text{C}_3\text{Cl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ ) cu simetrie trigonală  $\text{D}_{3h}$  există trei benzi de absorbție, la 1350, 1315 și  $731 \text{ cm}^{-1}$  în  $\text{C}_3\text{Cl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ , și 1348, 1313,  $735 \text{ cm}^{-1}$  în  $\text{C}_3\text{Cl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ . A patra bandă, care apare la  $482 \text{ cm}^{-1}$ , observată numai în spectrul complexului cu  $\text{AlCl}_3$ , se atribuie anionului  $\text{AlCl}_4^-$  ( $481 \text{ cm}^{-1}$ ) [277].

## 2. Ioni de oxocarboniu

Structura complexelor intermediari formați de clorurile acide cu catalizatori reacției Friedel-Crafts ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) a fost corectată prin diferite metode spectroscopice, între care și spectroscopia în infraroșu. Prezența a două grupe funcționale în halogenurile acide (grupa

C=O și atomul de Cl) a sugerat mai multe posibilități pentru structura intermediarului format [278].

În complexul dintre  $\text{CH}_3\text{COCl}$  și  $\text{AlCl}_3$  s-au luat în considerație două tipuri structurale: perechi de ioni  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$  și complecși donor-acceptor

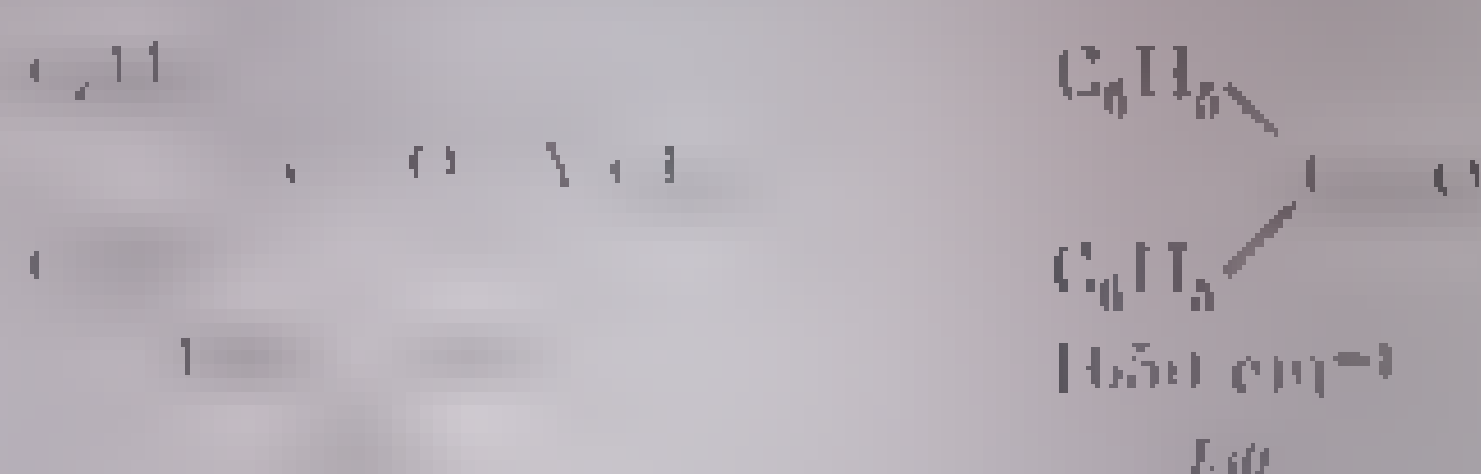
cu legături covalente polarizate la atomul de oxigen  $\text{CH}_3-\overset{\delta}{\text{C}}=\overset{\delta}{\text{O}}\cdots\text{AlCl}_3$

sau — mai puțin probabil — la atomul de clor  $\text{CH}_3-\overset{\delta}{\text{C}}=\text{Cl}\cdots\text{AlCl}_3$  [279].

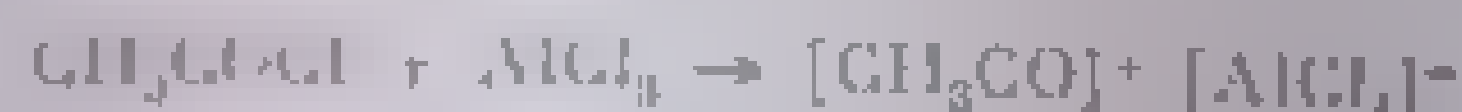
Prin studiul spectrelor infraroșii ale sistemului  $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{AlCl}_3$  s-a dovedit existența ambelor tipuri de intermediari: donor-acceptor în dizolvanți cu constantă dielectrică mică, și perechi de ioni, în dizolvanți cu constanta dielectrică mare sau în stare solidă [279]. În clorura de acetyl  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , vibrația de valență a legăturii C=O are o frecvență de  $1807\text{ cm}^{-1}$  [280]. În complexul lichid  $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{AlCl}_3$  frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  este de  $1637\text{ cm}^{-1}$ , cu  $170\text{ cm}^{-1}$  mai joasă; aceasta demonstrează prezența unei grupe carbonil per-

turbată prin formarea unei legături donor-acceptor de tipul  $\text{R}-\overset{\delta}{\text{C}}=\overset{\delta}{\text{O}}\cdots\text{AlCl}_3$ .

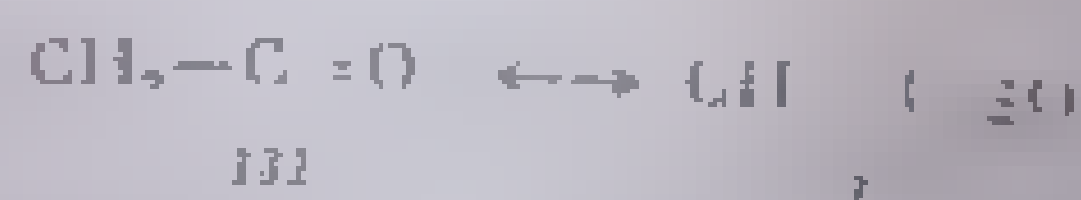
Deplasări în același sens, însă puțin mai mici ( $125\text{ cm}^{-1}$ ), au fost observate și la complecșii cetonelor cu  $\text{AlCl}_3$ , de exemplu, în complexul benzofenonei cu  $\text{AlCl}_3$  (129) frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  scade de la  $1650\text{ cm}^{-1}$  în (130) la  $1525\text{ cm}^{-1}$  [281].



În spectrul infraroșu al complexului ionizat  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$  care se formează în reacția:



s-au atribuit ionului de cationu benzile intense de la  $2201\text{ cm}^{-1}$  și  $2203\text{ cm}^{-1}$  [280]. Creșterea energiei vibrației C=O față de cetonile normale s-a explicat prin mărirea ordinului legăturii carbon-oxigen în urma apariției unei sarcini pozitive. Frecvența observată corespunde unei structuri de rezonanță între (131) și (132):



Acestei vibrații i s-a atribuit frecvența de  $2300\text{ cm}^{-1}$  [280]; originea energiei vibrației de  $2203\text{ cm}^{-1}$  este mai puțin sigură, ea a fost atribuită unor

complecși de tipul  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\cdots[\text{Cl}-\text{AlCl}_2]$  sau  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\cdots\text{AlCl}_2[\text{Cl}]$ . În cazul complexului  $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{GaCl}_3$  s-a propus o inversare a acestor atribuții [282].

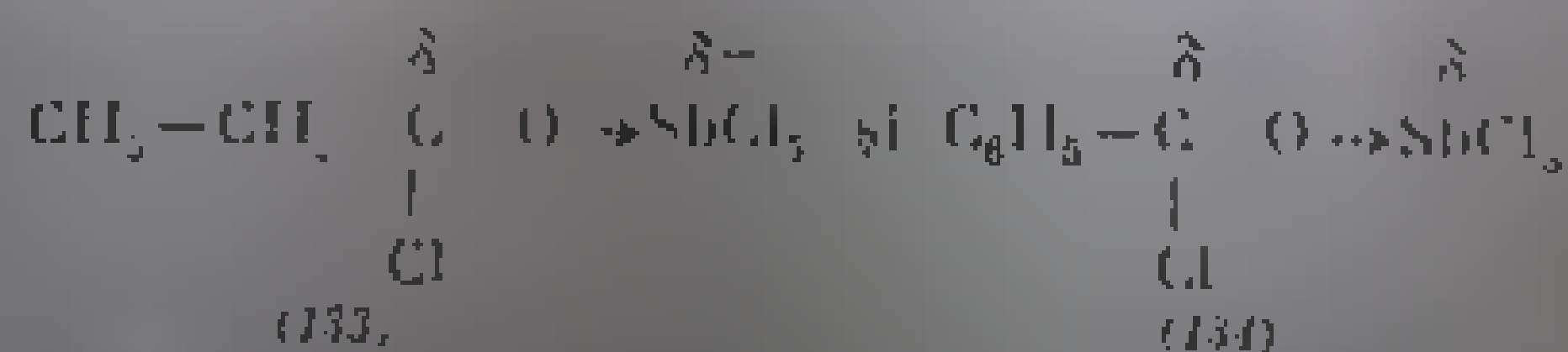
Natura halogenului acide cum și a acizilor Lewis în influențe asupra structurii complexului format. Prin studiul spectrelor în infraroșu ale complexelor solizi izolați s-a demonstrat că formarea unui complex cristalin nu poate constitui o dovadă pentru existența unei ioni de aciloniu. Astfel în sistemul  $\text{CH}_3\text{COF}\cdot\text{BF}_3$ , la temperatură joasă, se formează complexul ionizat  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$  predominant, cu banda intensă la  $2200\text{ cm}^{-1}$  [283, 284]. Într-o serie de complecși ai fluorurii de acilil, pe lângă banda la  $2200\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ) benzile din regiunea vibrației  $\text{C}=\text{O}$  care vor fi atribuite complexelor existente și apar absorbții latente la circa  $2300\text{ cm}^{-1}$  care vor fi atribuite complexelor cu o structură predominantă de tip  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\cdots\text{X}$ .

Tabela III.56

Frecvențe caracteristice în complecși  $\text{RCOCl}$  și acizi Lewis în  $\text{cm}^{-1}$  [285]

Compusul	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}(\text{O})\cdots\text{X}$	$\nu\text{C}-\text{X}$
$\text{CH}_3\text{COF}$	1818 <i>fi</i>	—	826, 809 <i>i</i>
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$	1619 <i>m</i> 1560 <i>s</i>	2200 <i>fi</i>	—
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$	1621 1551 <i>i</i>	2204 <i>fi</i>	—
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$	1620 <i>s</i> 1558 <i>s</i>	2202 <i>fi</i>	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF}$	1855 <i>fi</i>	—	805 <i>i</i>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+\text{SiF}_6^-$	1610 <i>m</i>	2200 <i>fi</i>	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$	1608 <i>s</i>	2289 <i>fi</i>	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$	1812 <i>fi</i>	—	1020 <i>i</i>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$	1531 <i>m</i>	2212 <i>fi</i>	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+\text{AsF}_6^-$	1546 <i>m</i>	2228 <i>fi</i>	—

Pe baza absorbțiilor în infraroșu s-a arătat că în complecșii  $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$  predomină complecșii în forma ionizată  $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ , iar complecșii clorurii de propionil  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$  (133) și ai clorurii de benzoil  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$  (134) sînt în majoritate complecși donor-acceptor [283].



La un număr mare de complecși 1:1 de clorură de acetil și acizi Lewis s-a demonstrat existența ambelor forme [283–288]. Astfel, în complexul  $\text{CH}_3\text{COCl}\cdot\text{TiCl}_4$ , frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  a clorurii de acetil scade de la  $1802\text{ cm}^{-1}$  la  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu$  180  $\text{cm}^{-1}$ ), iar în clorura de propionil, de la  $1780$ – $1810$  la  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Constantele de forță calculate [283] corespund structurilor atribuite. Legătura C-halogen dispăre la complexare.

Tabela III.57

Frecvențe  $\nu\text{CH}_3$  în  $\text{CH}_3\text{COCl}$  și în complexul cu  $\text{AlCl}_3$

Vibrația	$\text{CH}_3\text{COCl}$	Complexul cu $\text{AlCl}_3$
$\nu\text{CH}_3\text{asim}$	3012	2941
$\nu\text{CH}_3\text{sim}$	2951	2874

Frecvența grupului  $\text{CH}_3$ . Frecvența  $\nu\text{CH}_3$  scade din cauza structurii ionice a moleculei [274]. În tabela III.57 sînt redată frecvențele  $\nu\text{CH}_3$  din clorura de acetil și din complexul clorurii de acetil cu clorura de aluminiu (acid Lewis).



1. Sheppard, N., Simpson, D. M., *Quart. Revs., Londra*, **7**, 1953, p. 19 și lit. citată.
2. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*. În: A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, Londra, Interscience, 1956, p. 348.
3. Schachtschneider, J. H., Snyder, R. G., *Spectrochim. Acta*, **19**, 1963, p. 117.
4. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, Princeton, New Jersey, van Nostrand, 1960, p. 306.
5. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 20.
6. Herzberg, G., citat [4], p. 454.
7. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 26.
8. Smith, L. G., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 139.
9. M. W. Wolkenstein, *Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle*, Leipzig, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1960, p. 519.
10. a) Lau, H. H., *Angew. Chem.*, **73**, 1961, p. 423.  
b) Nenițescu, C. D., citat [5] p. 80.  
c) H. Staab, *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, Weinheim, 1959, p. 542.
11. Kohlrausch, K. W. F., Köppl, F., *Z. phys. Chem.*, **26 B**, 1934, p. 209.
12. Pitzer, K. S., *J. Chem. Phys.*, **8**, 1940, p. 711.
13. Mizushima, S. I., Simanouti, T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1320.
14. Stepanov, B. I., *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, **22**, 1947, p. 238; Eliasevici, M. A., Stepanov, B. I., *DAN, U.R.S.S.*, **32**, 1941, p. 181.
15. Rank, D. H., Sheppard, N., Sasz, G. I., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 83, 86, 93.
16. Axford, D. W., Rank, D. H., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 130.
17. S. I. Mizushima, *Structure of Molecules*, New York, Academic Press, 1954.
18. a. Nenițescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1966, p. 83.  
b. Prelog, V., *Perspectives in Organic Chemistry*, New York, Interscience Publ., 1956, p. 96.  
c. Eliel, E. L., *Stereochemistry of Carbon Compounds*, New York Mc. Graw Company, 1962.
19. Mizushima, S. I., Simanouti, T., *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokio)*, **40**, 1942, p. 87 (citat după [13]).
20. Herzberg, G., citat [4], p. 210; Muller, H., *Proc. Roy. Soc.*, **A114** 1927, p. 542; **A120**, 1928, p. 437; **A 124**, 1929, p. 317; **A 127**, 1930, p. 417; Bunn, C. W., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1939, p. 482.
21. Krimm, S., *Polymers: Theory and Interpretation of Spectra*. În: Clark, G. I., *The Encyclopedia of Spectroscopy*, New York, Reinhold Publ. Corp., 1960, p. 535.
22. Fox, J. J., Martin, A. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A 167**, 1938, p. 257.
23. Fox, J. J., Martin, A. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A 175**, 1940, p. 208.
24. Jones, R. N., *Spectrochim. Acta*, **9**, 1957, p. 235.
25. Durie, R. A., Harrison, R. J., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1505.
26. Susi, H., Smith, A. M., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **37**, 1960, p. 131.
27. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 339.
28. Francis, S. A., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 861; Francis, S. A., *Anal. Chem.*, **25**, 1953, p. 1466.
29. Snyder, R. G., *J. Mol. Spectroscopy*, **1**, 1960, p. 111.
30. Aggarwal, S. L., Sweeting, O. J., *Chem. Revs.*, **57**, 1957, p. 665 și lit. citată.
31. Rugg, P. M., Smith, J. J., Wartman, L. H., *J. Polym. Sci.*, **11**, 1953, p. 1.

32. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 23.
33. Tarkington, J. Chem. Phys., 18, 1950, p. 78.
34. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 351.
35. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 23.
36. Ståhlberg-Stenhagen, S., Stenhagen, S., Sheppard, N., Sutherland, G. B. B. M., Walsh, A., Nature, 160, 1947, p. 100.
37. Sutherland, G. B. B. M., Disc. Faraday Soc., 9, 1950, p. 274.
38. Brown, J. K., Sheppard, N., Simpson, D. M., Phil. Trans., A 257, 1951, p. 3.
39. Martine, J., J. M., Jonston, R. W. B., O'Neill, J. M., Spectrochim. Acta, 12, 1958, p. 12.
40. Krimm, S., Langer, C. J., Sutherland, G. B. B. M., Nature, 185, 1960, p. 510.
41. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 351.
42. Huch, C., Huch, A., Nenitescu, G. D., Angew. Chem., 68, 1956, p. 15. Revista de Chimie, 10, 1956, p. 3. Huch, C., Dancu, F., Segal, F., Revue de Chimie, 7, 1962, p. 929.
43. Krimm, S., J. Chem. Phys., 22, 1954, p. 507.
44. Drushel, H. V., Iddings, F. A., Anal. Chem., 33, 1961, p. 18.
45. Brown, J. K., Sheppard, N., Simpson, D. M., Disc. Faraday Soc., 9, 1950, p. 261.
46. Deeds, W. E., Shaffer, W. H., Abstr. of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, The Ohio State Univ., 1951, p. 71. (p. citat [17]).
47. Jones, R. N., McKay, A. E., Structure, R. G., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 2575.
48. Sheppard, N., Simpson, D. M., citat [1], p. 33.
49. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 351.
50. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Bauer, W. H., Anal. Chem., 32, 1960, p. 217.
51. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 359.
52. Tallent, W. H., Siewers, I. J., Anal. Chem., 28, 1961, p. 2938.
53. Hastings, S. H., Watson, A. T., Williams, R. B., Anderson, J. A., Anal. Chem., 24, 1952, p. 612.
54. Francis, S. A., Anal. Chem., 25, 1953, p. 1466.
55. Prelog, V., Angew. Chem., 72, 1960, p. 892.
56. Prelog, V., J. Chem. Soc., 1950, p. 420; Helv. Chim. Acta, 38, 1955, p. 1511.
57. Kivelson, D., Winslein, S., Bruck, P., Hausen, R. L., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 2938.
58. Chirloglu, G., Dochardt, Th., Tursch, B., Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 1322.
59. Brügge, W., Einführung in die Ultrarot Spectroskopie, Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopf, 1957, p. 324.
60. Morrison, L. W., J. Chem. Soc., 1951, p. 1614.
61. Normant, H., Martie, P., Bull. Soc. Chim. France, 1960, p. 1421.
62. Kilpatrick, J. E., Pitzer, K. S., Spitzer, R., J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, p. 2183.
63. Bellamy, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, Londra, Methuen Co., 1959, p. 31.
64. Brini, M., Deluzioche, A., Bull. Soc. Chim. France, 1959, p. 1188.
65. Chirloglu, G., Doersch, Th., Dats, M., Bull. Soc. Chim. Belge, 70, 1961, p. 612.
66. Lau, H. H., Angew. Chem., 73, 1961, p. 123.
67. Pitzer, K. S., Donath, W. E., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1959, p. 3213.
68. Hassel, O., Viervoll, H., Acta Chim. Scand., 1, 1947, p. 149. Hassel, O., Ottar, B., ibid., 1, 1947, p. 929.
69. Rasmussen, R. S., J. Chem. Phys., 11, 1943, p. 249.
70. Beckett, G. W., Pitzer, K. S., Spitzer, R., J. Amer. Chem. Soc., 69, 1947, p. 2188.
71. Lu, C. S., Beckett, G. W., Pitzer, K. S., după citat [70].

72. Hurekett, S. G., Badger, R. M., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 1067.
73. Herzberg, G., citat [4], p. 93.
74. Wadsway, D. A., Sutcliffe, G. B. B. M., Proc. Roy. Soc. Londra, A 190, 1947, p. 245.
75. Voelter, H., Eschardlet, H., Monatsh. Chem., 84, 1953, p. 134.
76. Katriuzky, A. R., Ambler, A. P., Infrared Spectra, în Katriuzky, A. R., Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, vol. II, New York, Academic Press, 1963, p. 244.
77. Bellis, H. L., Slowinsky, Jr. E. J., Spectrochim. Acta, 1959, p. 1103.
78. a) Allinger, N. Z., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1959, p. 5730.  
b) Allinger, N. Z., Shi F. Ho, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 1664 și lit. citată.
79. Billeter, L., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, 40, 1957, p. 2046, 2054.
80. Billeter, L., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, 41, 1958, p. 338.
81. Billeter, L., Günthard, H., Helv. Chim. Acta, 41, 1958, p. 686.
82. Halper-Bushner, L., Danilz, J. D., Venkatesan, K., Proc. Chem. Soc., Londra, 1961, p. 163.
83. Danilz, J. D., Shearer, H. M., Proc. Roy. Soc. Londra, 1958, p. 348.
84. Coulson, C. A., Moffitt, W. L., J. Chem. Phys., 15, 1947, p. 151, Phil. Mag., 40, 1949, p. 1; Pullman, B., Pullman, A., Les théories électroniques de la Chimie Organique, Paris, Masson Co., 1952, p. 97.
85. Loele, C. S., Tetrahedron Letters, 9, 1963, p. 579.
86. Bastiansen, O., Hassel, O., Tidsskr. Kjemi. Bergesen Met., 6, 1946, p. 71.
87. Herzberg, G., citat [4], p. 352 și lit. citată.
88. Baker, A. W., Lord, R. C., J. Chem. Phys., 23, 1955, p. 1636.
89. Brecker, C., Krikorian, L., J. Blanc, Halford, R. S., J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 1097.
90. Günthard, H. H., Lord, R. C., McCubbin jr. T. K., J. Chem. Phys., 25, 1956, p. 768.
91. Slabey, V. A., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 3604.
92. Wiberley, S. E., Bunce, S. C., Anal. Chem., 24, 1952, p. 623.
93. Allan, C. R., Davis, I. J., Humphreys, W. J., Stewart D. W., J. Org. Chem., 22, 1957, p. 124.
94. Weitkamp, H., Hasslerodt, L., Korte, F., Chem. Ber., 95, 1962, p. 2280.
95. Cole, A. R., J. Amer. Chem. Soc., 1954, p. 3807.
96. Battleson, J. F., Lankelma, H. P., J. Amer. Chem. Soc., 68, 1946, p. 271.
97. Derfer, J., J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 2482.
98. Slabey, V. A., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1078.
99. Wilfong, J. L., J. Amer. Chem. Soc., 65, 1943, p. 369.
100. Ratjens, G. W., Freeman, S. K., Gwinn, W. D., Pitzer, K. S., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 564.
101. Stille, C., in: Compendium der Theoretischen Organischen Chemie, Weinheim, Verlag Chemie, 1957, p. 100.
102. D. Z. J. Amer. Chem. Phys., 20, 1952, p. 1703.
103. F. J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 564.
104. W. Gwinn, W. D., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 564.
105. W. Gwinn, W. D., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 564.
106. W. Gwinn, W. D., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 564.
107. Hall, Jr. H. K., Zbinden, R., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1958, p. 6428.
108. Roberts, J. D., Chambers, A. C., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 630.
109. Zbinden, R., Hall, Jr. H. K., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 1216.
110. Avram, M., Dinulescu, I. G., Marica, R., Mateescu, G. D., Șliam, E., Neutrescu, C. D., Chem. Ber., 97, 1964, p. 182.
111. Cremer, S., Srinivasan, R., Tetrahedron Letters, Nr. 21, 1960, p. 25.
112. Criegee, R., Rimmelin, A., Chem. Ber., 90, 1957, p. 411.

11. Lippincott, J. R., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 517.
111. Macke, R., Spri. Secke, H., Chem. Ber., **88**, 1955, p. 107.
115. Eaton, P. P., Cole, Jr., H. W., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 541.
116. Avram, M., Mateescu, Gh. D., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 535.
117. Avram, M., Mateescu, Gh. D., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 535.
118. Avram, M., Mateescu, Gh. D., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 535.
- 118a. Mateescu, Gh. D., Avram, M., Dinu, D., N. J. Chem. Phys., **37**, 1962, p. 217.
119. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Dinulescu, I., N. J. Chem. Phys., **37**, 1962, p. 217.
120. Herzberg, G., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 517.
121. Sheppard, N., Simpson, D. A., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
122. Bellamy, L. J., citat [63], p. 15.
123. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2].
124. Bellamy, L. J., citat [63], p. 15.
125. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2].
126. Potts, W. L., Nyquist, R. A., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
127. Sheppard, N., Simpson, D. A., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
128. Davison, W. H. T., Bates, G. P., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
129. Rasmussen, R. S., Brattle, L. J., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
130. Sheppard, N., Sutherland, G. L., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
131. Crombie, L., Quart. Revs., **6**, 1952, p. 11.
132. Bellamy, L. J., citat [63], p. 15.
133. Grunzler, E., Kienitz, A., N. J. Chem. Phys., **37**, 1962, p. 217.
134. Bellamy, L. J., citat [63], p. 15.
135. Wiberg, K. B., Nist, B. L., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1220.
136. Lord, R. C., Reid, D. G., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
137. Fader, R. K., Smith, J. C., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 2101.
138. von Doering, W. P., Moler, T., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1700.
139. Criegee, R., Louis, G., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 417.
140. Kohlrausch, R. W. L., Seka, R., Chem. Ber., **69**, 1936, p. 729; Chem. Ber., **75**, 1942, p. 1385.
141. Brini, M., Debuzarche, A., Bull. Soc. Chim. France, **1959**, p. 1188.
142. Normant, H., Marice, P., Bull. Soc. Chim. France, **1960**, p. 1121.
143. Lord, R. C., Walker, R. W., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2518.
144. Werber, S. E., Bence, S. G., Barker, W. H., Anal. Chem., **32**, 1960, p. 217.
145. Allinger, N. L., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1953.
146. Jones, R. N., Cole, A. R. H., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 5048.
147. Evans, M. A., Lord, R. C., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 3100.
148. von Schleyer, P. R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1700.
149. Alexander, R. A., Bernzinger, N. G., Carpenter, G., Doyle, J. R., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 535.
150. Peters, D., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 1042.
151. Nenitzescu, G. D., Avram, M., Pogany, I., Mateescu, Gh. D., Fărcășu, M., Stud. chim., **11**, 1963, p. 7.
152. Fritz, H. P., Keller, H., Chem. Ber., **95**, 1962, p. 158, 829.
153. Zimmerman, H. E., Pauler, R. M., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1960, p. 1511.
154. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Marice, P., Nenitzescu, G. D., Tetrahedron Letters, No. 1, 1961, p. 21.
155. Avram, M., Dinulescu, I. G., Marice, P., Mateescu, Gh. D., Săram, E., Nenitzescu, G. D., Chem. Ber., **97**, 1964, p. 382.
156. Criegee, R., Schroeder, G., Maier, G., Fischer, H. G., Chem. Ber., **93**, 1960, p. 1553.
157. Nenitzescu, G. D., Chimie Organică, Vol. 1, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1966, p. 63.

158. Bellamy, L. J., *cit* [63], p. 10, 391.
159. Jones, R. N., Sandorfy, C., *cit* [2], p. 373.
160. Sheppard, N., Simpson, D. M., *cit* [1], p. 32.
161. Lippincott, E. R., Fearheller, H. W. R., White, C. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 1959, p. 1316.
162. Marais, D. I., Sheppard, N., Storcheff, B. P., *Tetrahedron*, **17**, 1962, p. 163.
163. Schomaker, A., Pauling, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 1769; Allmenningen, A., Bastiansen, O., Tretzeberg, M., *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1958, p. 2221.
164. Craig, D., Shippman, J. J., Flower, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 2885.
165. Bloat, E. R., Fields, M., Karplus, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 191.
166. Lippincott, E. R., White, C. E., Sabilla, J. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 2926.
167. Allan, J. L. H., Mackins, G. D., Whitting, M. C., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1874.
168. Richards, C. M., Nielsen, J. R., *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, 1953, p. 1079.
169. Rasmussen, R. S., Brattain, R. R., *J. Chem. Phys.*, **15**, 1947, p. 131.
170. Inhoffen, H. H., Heirraun-Trosien, J., *Chem. Ber.*, **90**, 1957, p. 187.
171. Lecomte, J., *Bull. Soc. Chim. France* (5), **13**, 1946, p. 415.
172. Lebas, J. M., Josien, M. L., *Bull. Soc. Chim. France*, (5), **24**, 1957, p. 252.
173. Dinulescu, I. G., Avram, M., Nenitescu, C. D., *unpublished*.
174. Cope, A. C., Hochstein, F. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 2515.
175. Cope, A. C., Haven, jr., A. C., Ramp, F. L., Tramball, E. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 4807.
176. Lippincott, E. R., Lord, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 567.
177. Cope, A. C., Burg, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 168.
178. Lippincott, E. R., Lord, R. C., McDonald, R. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3370 c.
179. Huisgen, R., Mitsch, F., *Angew. Chem.*, **76**, 1964, p. 36; Vogel, E., Kiefer, H., *Angew. Chem.*, **76**, 1964, p. 432.
- 179 a. Vogel, E., Kiefer, H., *Angew. Chem.*, **76**, 1964, p. 432.
190. Auer, L. A. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 671, **86**, 1964, p. 556.
180. Lippincott, E., Winsteln, S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963, p. 311.
181. Winsteln, S., Tolson, R. M., Saunders, D. M., *Anal. Chem.*, **30**, 1958, p. 1490.
182. Nenitescu, C. D., *cit* [5], p. 397; Pullman, B., Pullman, A., *Les propriétés électroniques de la chimie organique*, Paris, Masson Co, 1952, p. 590.
183. Lippincott, E., Hermann, J., *Bull. Soc. Chim. France*, (5), **23**, 1956, p. 177.
184. Lippincott, E., *Chem. Ber.*, **90**, 1957, p. 187.
185. Lippincott, E., Bucher, A., Michal, G., Mateescu, G. D., *Chem. Ber.*, **95**, 1962, p. 232.
186. Lippincott, E., *cit* [1], p. 32.
187. Lippincott, E., *cit* [1], p. 32.
188. Lippincott, E., *cit* [63], p. 10.
189. Lippincott, E., Sandorfy, C., *cit* [2], p. 373.
190. Lippincott, E., *cit* [1], p. 32.
191. Lippincott, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 693.
192. Winsteln, S., Gelmer, W. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1807.
193. Winsteln, S., Solomons, I. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1552.
194. Winsteln, S., Lippincott, E. R., *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2518.
195. Winsteln, S., *cit* [1], p. 32.
196. Herzberg, G., *cit* [1], p. 32.
197. Sheppard, N., Simpson, D. M., *Quart. Revs.*, **6**, 1962, p. 1.
198. Wotiz, J. H., Miller, I. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 3111.
199. Nyquist, R. A., Polls, W. J., *Spectrochem. Acta*, **16**, 1960, p. 119.
200. Murray, M. J., Cleveland, F. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1941, p. 1718.

201. Allan, J. L. H., Meakins, G. D., Whiting, M. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 1871.
202. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 398.
203. Gensler, W. J., Mahadevan, A. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5070.
204. Gensler, W. J., Mahadevan, A. P., Casella, J. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 163.
205. Blomquist, A. T., Lila, I. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 157.
206. Blomquist, A. T., Lila, I. H., Bortner, J. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 444.
207. Cook, C. J., Jones, C. R. H., Whiting, M. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2555.
208. Clemens, W. D., Solomons, J. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5072.
209. Sondheimer, F., Amiel, Y., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1959, p. 4600.
210. Sondheimer, F., Amiel, Y., Walovsky, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1959, p. 4600.
211. Sondheimer, F., Walovsky, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1959, p. 4600.
212. Whipple, E. B., Goldstein, J. H., Mandell, L. A., McClure, G. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1959, p. 4600.
213. West, R., Kraihanzel, C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 1.
214. Caldow, G. L., Thompson, H. W., *Proc. Roy. Soc., Londra*, **A 255**, 1960, p. 1.
215. Herzberg, G., citat [1], p. 362.
216. Wilson, E. B., *Phys. Rev.*, **45**, 1934, p. 706.
217. Ingold, C. K., *Proc. Roy. Soc., Londra*, **A 169**, 1939, p. 149.
218. Bailey, C. R., Ingold, C. K., Poole, H. G., Wilson, E. B., *J. Chem. Soc.*, **1946**, p. 222.
219. Bailey, C. R., Hale, J. B., Ingold, C. K., Thompson, J. W., *J. Chem. Soc.*, **1936**, p. 931.
220. Randle, R. R., Whiffen, D. H., *Molecular Spectroscopy* (Publicat de Inst. Int. of Petroleum, G. Shell, Londra, 1955), p. 115.
221. Josien, M. L., Lebas, J. M., *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, p. 53, 57, 62.
222. Wiberley, S. E., Bunce, S. G., Bauer, W. H., *Anal. Chem.*, **32**, 1960, p. 217.
223. Lecomte, J., *Compt. rend.*, **204**, 1937, p. 1186; **206**, 1938, p. 1568.
224. Whiffen, D. H., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, **1945**, p. 268.
225. Cannon, C. G., Sutherland, G. B. B. M., *Spectrochim. Acta*, **4**, 1951, p. 573.
226. McMurry, H. L., Thornton, V., *Anal. Chem.*, **24**, 1952, p. 318.
227. Mecke, R., Stark, B., *Z. anal. chem.*, **170**, 1959, p. 120.
228. Nakantschi, Koji, *Infrared Absorptions Spectroscopy - Practical*, Holden Day, Inc., San Francisco, 1962, p. 27.
229. Bellamy, L. J., citat [63], p. 65, 73.
230. Avram, M., Mateescu, Gh. D., Dinu, D., Dinulescu, I. G., Neutulescu, C. D., *Sticere chim.*, **Bucuresti**, **9**, 1961, p. 455.
231. Neutulescu, C. D., Avram, M., Dinulescu, I. G., Mateescu, Gh. D., *Litigs Ann. Chem.*, **653**, 1962, p. 79.
232. Luttke, W., *Litigs Ann. Chem.*, **668**, p. 181.
233. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [2], p. 391 și Lecomte, J., *Compt. rend.*, **207**, 1938, p. 395; **208**, 1939, p. 1635.
234. Cava, M. P., Napier, D. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 2255.
235. Mateescu, Gh. D., Avram, M., Dinu, D., Neutulescu, C. D., *Sticere chim.*, **9**, 1961, p. 127.
236. Avram, M., Dinulescu, I. G., Dinu, D., Mateescu, Gh. D., Neutulescu, C. D., *Tetrahedron*, **19**, 1963, p. 309.
237. Dinulescu, I. G., Avram, M., Mateescu, Gh. D., Neutulescu, C. D., *Chemistry and Industry*, **1964**, p. 2023; *Revue Roumaine de Chimie*, **9**, 1964, p. 351.
238. Giam, D. J., Steinberg, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5694.
239. Bellamy, L. J., citat [63], p. 73.
240. McCauley, D. A., Lien, A. P., Lauer, P. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1956, p. 2351.
241. Longone, D. T., Warren, C. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 1507.



212. Randall, H. M., Fuson, N., Fowler, R. G., Dargatzis, J. R., *Infrared Determination of Organic Structure*, New York, Van Nostrand, 1949.
213. Whiffen, D. H., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1350.
214. Depaigne-Delav, Lecomte, J., *J. Phys. Radium*, 7, 1916, p. 591 (citad).
215. Bellamy, L. J., *citad* [63], p. 605 (citad).
216. Bellamy, L. J., *citad* [63], p. 72.
217. Kuznetsov, A. R., *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1162.
- 217a. Vogel, I., Grimmer, W., Kotler, S., *Tetrahedron Letters*, 41, 1956, p. 925.
218. Pitzer, K. S., Scott, D. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 59.
219. Pitzer, K. S., *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 100.
220. Young, C. W., Donnell, R. B., Wright, N., *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 200.
221. Bellamy, L. J., *citad* [63], p. 65, 67.
222. Whiffen, D. H., *Spectrochim. Acta*, 7, 1956, p. 253.
223. Jones, R. N., Sandorfy, C., *citad* [2], p. 101.
224. Cannon, G. G., Sauerbrey, G. B. R. M., *Spectrochim. Acta*, 4, 1951, p. 837.
225. Wittig, S. S., Bernstein, H. J., *Gen. J. Chem.*, 37, 1959, p. 534.
226. Bruhn, W., Mecke, R., *Z. Elektrochem.*, 65, 1961, p. 513.
227. Merkel, L. Z., *Elektrochem.*, 63, 1959, p. 373.
228. Gal'kovskaya, O., *Izv. Acad. Nauk. U.R.S.S., Ser. Fiz.*, 22, 1958, p. 103.
229. Orr, S. L. D., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 218.
230. Thompson, H. W., Vago, L. E., Cornfield, M. C., Orr, S. L. D., *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 214.
231. Hawkins, J. G., Ward, E. R., Whiffen, D. H., *Spectrochim. Acta*, 10, 1957, p. 105.
232. Hückel, W., Jennevan, C. M., *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 370.
233. Mosby, W. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2561.
234. Wang, T. S., Sanders, J. M., *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 1118.
235. Badger, G. M., Moritz, A. G., *Spectrochim. Acta*, 15, 1959, p. 672.
236. Moritz, G. A., *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 74.
237. Pinchas, S., Samuel, D., *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 863.
238. Richards, R. E., Thompson, H. W., *Proc. Roy. Soc. London, A* 195, 1949, p. 1.
239. Karagounis, G., *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 994.
240. Sauerbrey, G., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 531.
241. Brown, W. G., Mighlton, C. J., Senkus, M., *J. Org. Chem.*, 3, 1958, p. 62.
242. Williams, R. B., Hastings, S. H., Anderson, J. A., *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 100.
243. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1371.
244. Brown, W. G., Evans, J. C., Tolgyesi, W. S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1, 1961, p. 160.
245. Brown, W. G., Evans, J. C., Liu, J. S., Hodge, J. D., Haus, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2016.
246. Brown, W. G., Evans, J. C., Hodge, J. D., Wisotzky, M. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1418.
247. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1150.
248. Brown, W. G., *Chimie Organica*, Vol. 1, ed. by B. P. Susz, Editura Diderici, 1961, p. 100.
249. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 18.
250. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1080.
251. Brown, W. G., *Spectrochim. Acta*, 37, 1954, p. 123.
252. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 180.
253. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
254. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
255. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
256. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
257. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
258. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
259. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
260. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
261. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
262. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
263. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
264. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
265. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
266. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
267. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
268. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
269. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
270. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
271. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
272. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
273. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
274. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
275. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
276. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
277. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
278. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
279. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
280. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
281. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
282. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
283. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
284. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
285. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
286. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
287. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
288. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
289. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
290. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
291. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
292. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
293. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
294. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
295. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
296. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
297. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.
298. Brown, W. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 180.

## CAPITOLUL

## COMPUȘI HALOGENAȚI

Combinațiile organice mono- și polihalogenate rezultă normal din hidrocarburi, prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu atomi de fluor, clor, brom sau iod.

În comparație cu legăturile  $C-H$ ,  $C-Cl$ ,  $C-Br$ ,  $C-I$ ,  $N-N$ ,  $C-C$ ,  $C-F$ ,  $C-O$  au frecvențe considerabil mai joase datorită masei mai mari a halogenilor și micșorării concomitente a constantelor de forță.

Frecvența vibrațiilor de valență  $\nu_{C-F}$ ,  $\nu_{C-Cl}$ ,  $\nu_{C-Br}$  și  $\nu_{C-I}$  este cuprinsă între 500 și 800  $cm^{-1}$ . Legătura  $C-F$  este deosebit de rezistentă la vibrații de mare amplitudine (1000–1400  $cm^{-1}$ ). Tabelul 1 prezintă valorile caracteristice ale acestor vibrații:

$\nu_{C-F}$	$\nu_{C-Cl}$	$\nu_{C-Br}$	$\nu_{C-I}$
1000–1400 $cm^{-1}$	600–800 $cm^{-1}$	500–600 $cm^{-1}$	500 $cm^{-1}$

După cum se vede, frecvența  $C-X$  scade pe măsură ce masa atomică a halogenului crește.

La compușii clorurați, poziția benzilor de absorbție variază într-un domeniu relativ larg; acest domeniu este mai restrins în cazul compușilor bromurați și încă și mai redus la compușii iodurați. La compușii fluorurați, variațiile sînt deosebit de mari; de altfel, și prin proprietățile lor chimice, acești compuși sînt mult deosebiți de ceilalți derivați halogenați.

Vibrațiile de deformare  $C-X$  au frecvențe foarte joase: benzile de absorbție apar într-o regiune mai greu accesibilă tehnicii uzuale și din această cauză nu au fost suficient studiate.

Electronegativitatea atomilor de halogen și prezența electronilor neparticipanți fac ca legătura  $C-X$  să fie mult mai ușor supusă la influențe structurale și de mediu. Din aceleași motive atomii de halogen exercită la rîndul lor influențe puternice asupra vibrației legăturilor învecinate din moleculă.

Existența unor metode simple și exacte pentru decelarea și determinarea cantitativă a halogenilor în compuși organici și faptul că vibrațiile legăturilor  $C-X$  sînt mai puțin caracteristice decît ale altor grupe funcționale, fac ca spectroscopia în infraroșu a acestei clase de compuși să cuprindă mai mult probleme de structură moleculară.

### 1. Halogeno-aleani

Termenii inferiori ai seriei omologe a derivaților halogenați ai alcanilor au făcut obiectul multor studii teoretice [1]. Dintre compușii monohalogenati ai metanului, cel mai amplu studiată este clorura de metil, fluorura, bromura, iodura de metil și perdeutero-derivații lor au fost mai puțin studiați. Spectrele acestor compuși sînt, însă, cum era de așteptat, foarte asemănătoare cu ale clorurii de metil.

Clorura de metil,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , aparținând grupei punctuale  $\text{C}_{3v}$ , are șase moduri normale de vibrație (v. fig. III.56 și tabela III.58), toate active în Raman și infraroșu; dintre acestea, trei sînt total simetrice ( $A_1$ ) și trei dublu degenerate ( $E$ ). În orice alt model, mai puțin simetric, ar exista nouă vibrații fun-

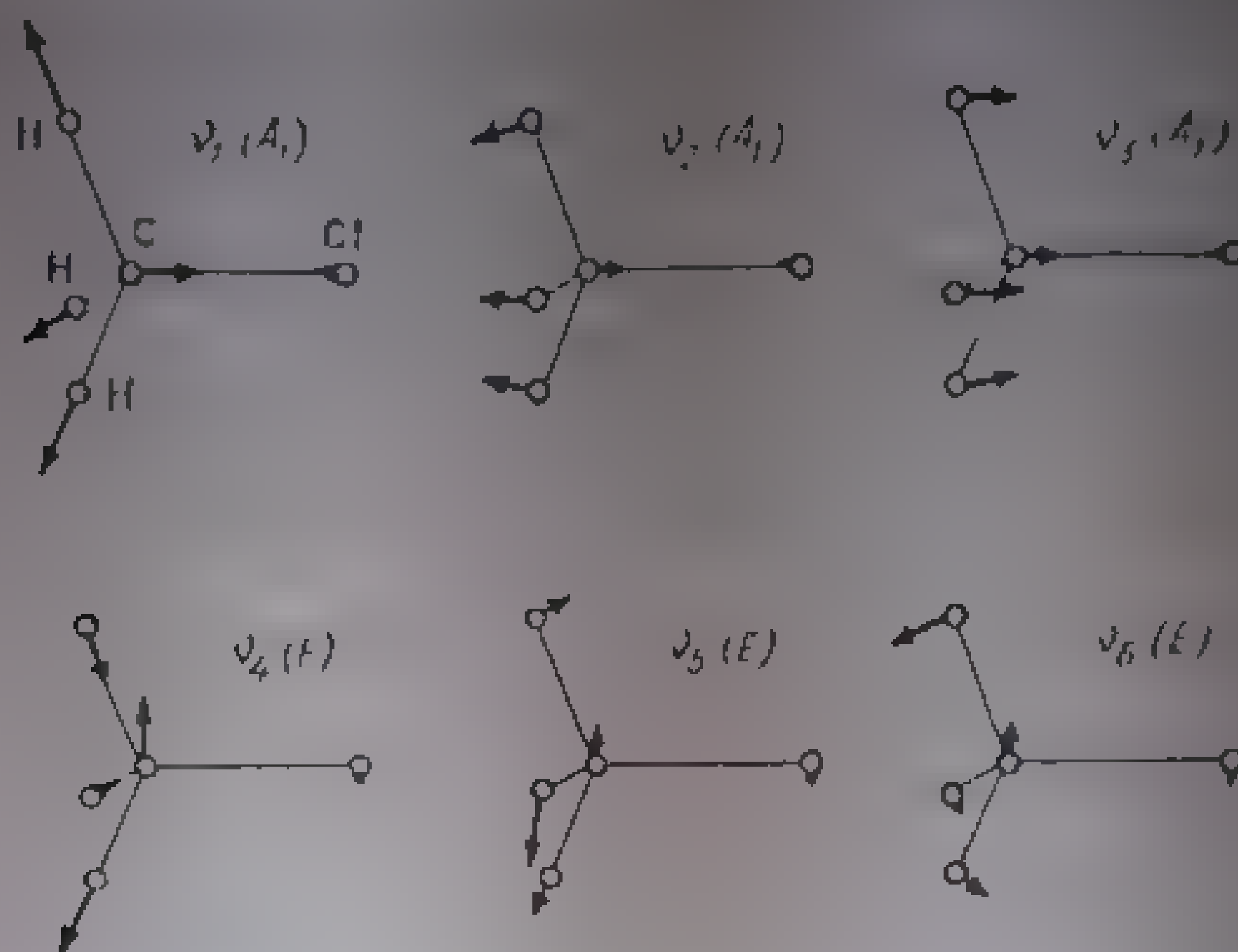


Fig. III.56 — Modurile normale de vibrație ale moleculei clorurii de metil (grupa punctuală  $\text{C}_{3v}$ ).

amentale de vibrație — șase. Vârșurile totale simetrice  $v_1$ ,  $v_2$  și  $v_3$  dau loc la o singură linie în spectrul infraroșu, în timp ce vîrșurile dublu degenerate provoacă apariția unor benzi *perpendiculare* (v. p. 101). În spectrul infraroșu se observă, de fapt, patru benzi perpendiculare, două fiind foarte probabil componente de la  $2878,8$  și  $2966,2 \text{ cm}^{-1}$  să fie componentele dubletului rezultat în urma unei rezonanțe Fermi între vibrațiile  $\nu_1$  și  $\nu_2$  și cele două benzi de la  $1453,2 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela III.58

Vibrații fundamentale în  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (v. spec. [1])

Numărul vibrației	Tipul vibrației	Numărul de vîrșuri	Valoarea frecvenței	Tipul vibrației
1	$\nu_1$	1	1453,2	$A_1$
2	$\nu_2$	2	2066,2	$E$
3	$\nu_3$	2	2878,8	$E$

În acest caz, dubletul ar corespunde unei singure vibrații fundamentale. Admițîndu-se această ipoteză pot fi explicate toate benzi de combinație din spectrul clorurii de metil [1].

La compararea vibrațiilor fundamentale din cele patru halogenuri de metil se observă scăderea frecvenței vibrației  $\nu_C$  la trecerea de la  $\text{CH}_3\text{F}$  la  $\text{CH}_3\text{I}$ . Acest fapt arată că atribuția ( $\nu_{\text{C-X}}$ ) este corectă. Constanta de forță a legăturii scade în aceeași ordine (v. tabelul III.59).

Tabela III.59

Freevențele de vibrație și constantele de forță ale legăturilor C—X [2]

Compușul halogenat	$\text{CH}_3\text{—F}$	$\text{CH}_3\text{—Cl}$	$\text{CH}_3\text{—Br}$	$\text{CH}_3\text{—I}$
$\nu, \text{cm}^{-1}$	1048	710	550	500
$k \cdot 10^{-8}, \text{dyn/cm}$	5,10	1,4	1,2	0,9

Au fost de asemenea identificate vibrațiile fundamentale din compușii polichlorurați ai metanului (clorură de metilen- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , clorotrim- $\text{CHCl}_3$  și tetraclorură de carbon- $\text{CCl}_4$ ) [1].

Compușii 1,2-dihalogenati și 1,1,2,2-tetrahalogenati ai etanului constituie exemple clasice de molecule la care se poate pune în evidență izomeria conformațională prin analiza spectrelor de vibrație [3–8].

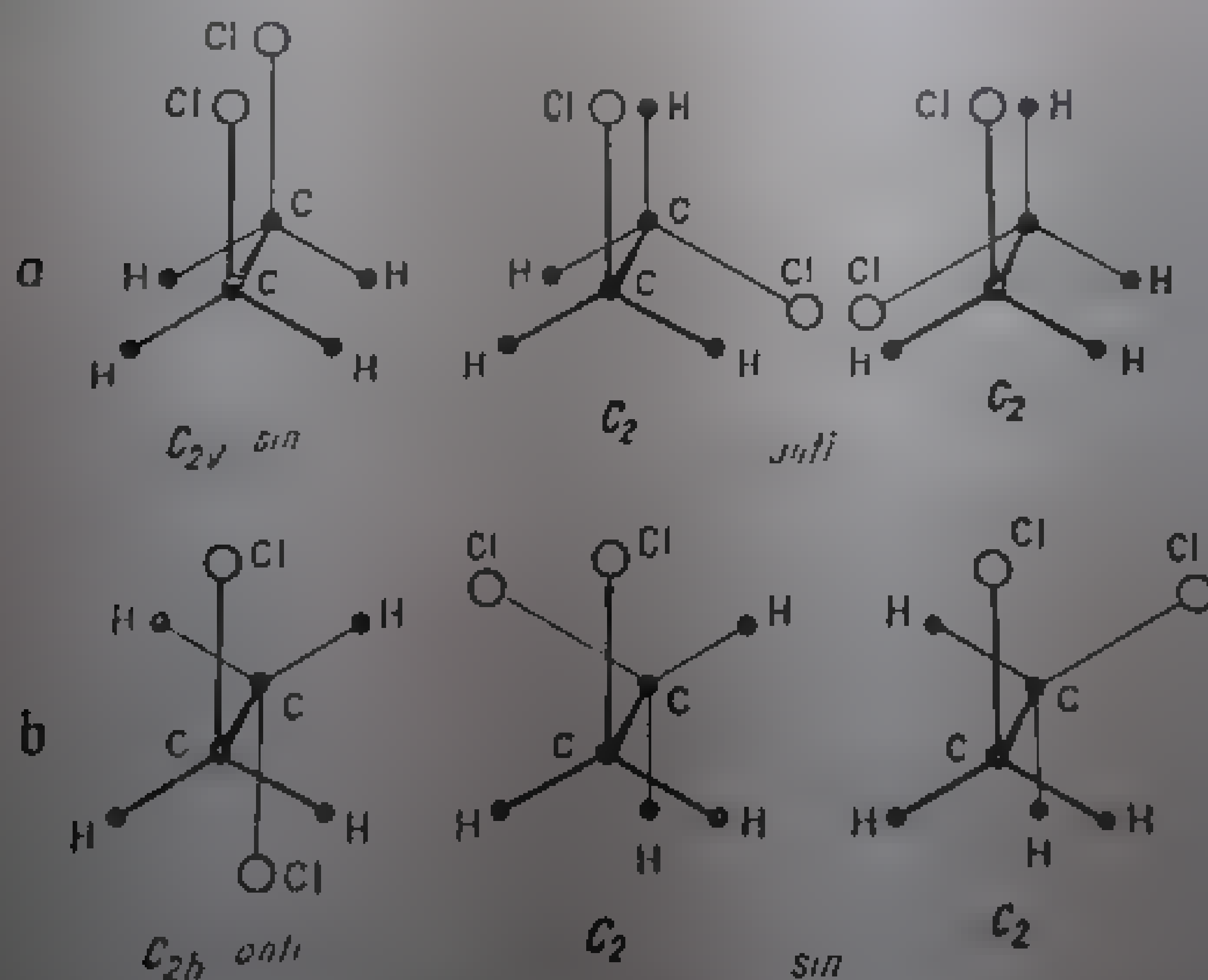


Fig. III. 57. Conformațiile dicloroetanului:  
a – conformații eclipsate; b – conformații intercalate

Teoretic, la 1,2-diclor- și 1,2-dibrom-etan pot rezulta prin rotația restrinsă în jurul legăturii C—C, trei conformații eclipsate (una *syn*- $\text{C}_{2v}$  și două *anti*- $\text{C}_2$ -echivalente) [9] (fig. III.57). Formele *anti* fiind enantiomere au

spectre identice; în aceste forme, toate modurile de vibrație sînt active atât în infraroșu cîl și în Raman; în conformația eclipsată *sin*, cu simetria  $C_{2v}$ , sînt permise coincidențe pentru toate vibrațiile în afară de cele din clasa  $A_2$ . Pentru conformația intercalată *anti*, cu simetrie  $C_{2h}$  se aplică regula exclu-

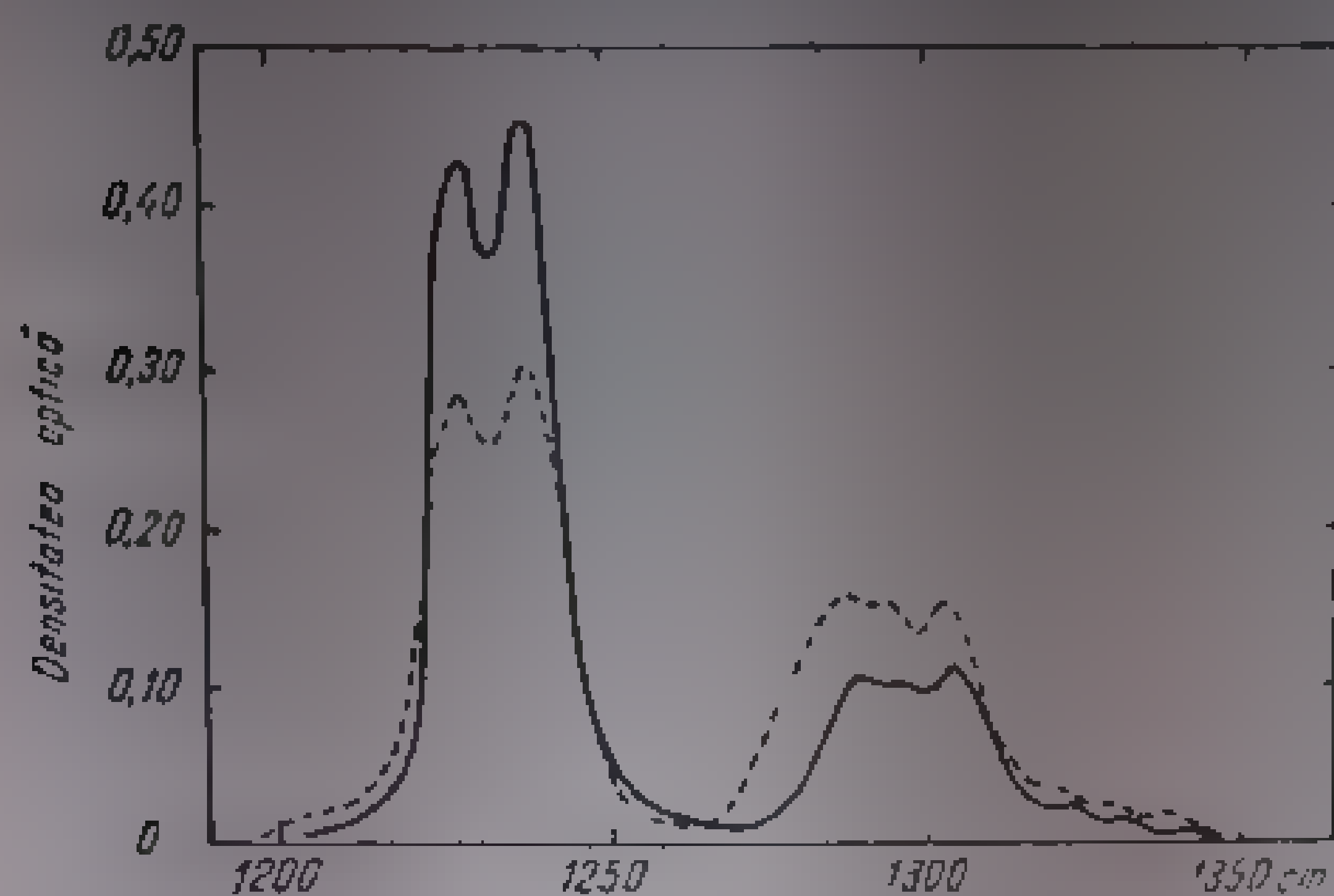


Fig. III. 58. Dependenta de temperatură a raportului izomerilor conformaționali de dicloretan

linia continuă — spectrul la 151°C; linia întreruptă — spectrul la 25°C (după citat [4]).

variația intensității acestor două benzi în funcție de temperatură s-a stabilit că, la temperatura normală, amestecul lichid conține circa 70% izomer *anti* [4] (fig. III.58).

a) *Vibrații de valență C-Hlg.* Din studiul comparativ al spectrelor infraroșu ale halogenurilor de alchil primare, secundare și terțiare s-a stabilit

dependența frecvenței acestei vibrații de structura atomului de carbon de care este legat atomul de halogen [10] (tabelă III.60).

Tabelă III.60

Frecvența  $\nu_{C-Hlg}$  în  $cm^{-1}$

Structura	Frecvența $\nu_{C-Hlg}$ în $cm^{-1}$
$CH_3$	2850
$CH_2$	2850
$CH$	2850
$CX$	2850
$CX_2$	2850
$CX_3$	2850
$CX_4$	2850
$CX_5$	2850
$CX_6$	2850

Vibrația  $\nu_{C-X}$  reprezintă o vibrație mai complicată, puternic influențată de structura moleculară și de vecinătatea legăturii. Pentru această clasă de compuși a fost mai greu să se stabilească relații precise între structura

Halogenurile de metil au frecvența  $\nu_{C-X}$  cu 25–55  $cm^{-1}$  mai mare decât halogenurile de etil. Această comportare deosebită a primului termen al seriei este frecventă și în cazul altor funcțiuni. În seria halogenurilor de etil, izopropil și *terț*-butil, frecvența scade cu 86  $cm^{-1}$  la clorură, 46  $cm^{-1}$  la bromură și 10  $cm^{-1}$  la iodură.

moleculară și frecvența vibrației legăturii carbon-halogen, întrucât spectrele termenilor superiori din seria omoloagă a halogenurilor de alchil se complică din cauza interacțiunilor care au loc între vibrațiile legăturii  $C-X$  și vibrații din restul hidrocarbonat al moleculei; la această complicare contribuie și creșterea numărului de benzi datorită izomerilor conformaționali.

În unele halogenuri de alchil cu  $n \geq 10$ , în care numărul de carboni este observat dedublarea unor benzi în regiunea  $600-700\text{ cm}^{-1}$  datorită vibrației  $C-X$ . Fenomenul a fost atribuit, încă din primele lucrări în acest domeniu, prezenței a doi sau mai multor izomeri conformaționali [11, 12]. Studii sistematice recente, efectuate la un număr mare de compuri cu  $n = 10$ ,  $12$ ,  $14$ ,  $16$ ,  $18$ ,  $20$ , secundare și terțiare, au permis să se stabilească relații precise între absorbția legăturilor  $C-Cl$  și stereochimia acestor compuși [13].

La clorurile de alchil primare sînt posibili trei izomeri conformaționali, datorită rotației libere în jurul legăturii carbon-carbon care unește grupa  $CH_2Cl$  cu restul catenei. Doi dintre ei fiind enantioмери nu pot fi distinși spectroscopic, astfel încît vor exista benzi de absorbție  $C-Cl$  distincte numai pentru două forme izomere.

În fig. III.59—III.61 s-au notat cu  $P$ ,  $S$  și  $T$  clorurile primare, secundare și terțiare respective [14]. Indicele  $H$  corespunde conformației în care atomul de clor este în poziție *trans* față de un atom de halogen, iar indicele  $C$  indică un atom de clor în poziția *trans* față de un atom de carbon.

Clorura de etil există într-o singură conformație  $P_H$  (fig. III.59); în spectrul infraroșu apare o singură bandă  $\nu C-Cl$  la  $657\text{ cm}^{-1}$ . Clorura de neopentil poate exista numai în conformație  $P_C$ ; spectrul său prezintă o singură bandă

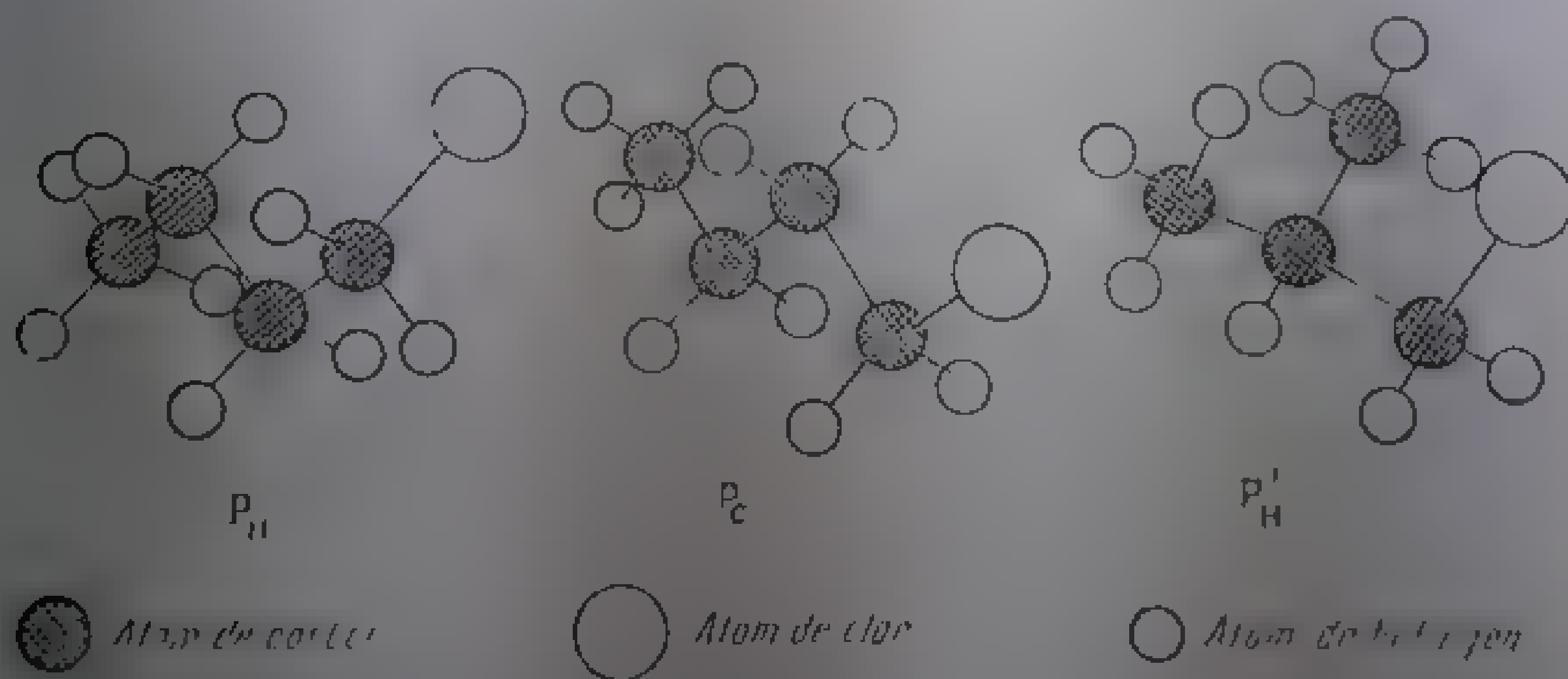


Fig. III. 59. Conformațiile 1-clorbutanului [15].

$\nu C-Cl$  la  $723\text{ cm}^{-1}$ . Clorura de izobutil, care are o grupă  $CH_3$  în poziția  $\alpha$  față de atomul de clor, reprezintă cazul tipic în care poate exista o conformație  $P_H$  și două conformații  $P_C$  enantiomere. Prin urmare, în spectrul infraroșu apar două benzi. Banda de la  $730\text{ cm}^{-1}$  este atribuită conformației  $P_C$  (prin analogie cu clorurile de alchil primare cu catenă normală). Cea de-a doua bandă apare la  $686\text{ cm}^{-1}$ , deci cu  $35\text{ cm}^{-1}$  mai înaltă decât a unei conformații



$P_H$  normale. Deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte se remarcă și la alte cloruri de alchil ramificate în poziția  $\alpha$  și se consideră caracteristică acestei structuri. Această conformație se notează cu  $P'_H$  pentru a o distinge de conformația  $P_H$  posibilă numai în moleculele care au cel puțin o grupă  $\text{CH}_2$  între grupa  $\text{CH}_2\text{Cl}$  și restul catenei (v. tabela III.61).

Tabela III.61

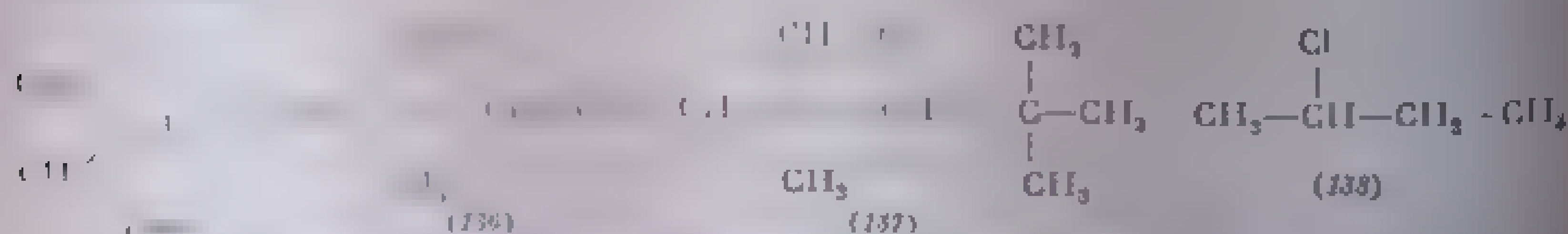
Frecvențe  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în cloruri de alchil primar [13]

Compusul halogenat	Conformația		
	$P_C$	$P'_H$	$P_H$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	—	637a
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	723a	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	730a	680a	—
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	730	—	648
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	730	—	649
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$ ( $n = 4, \dots, 6, 15$ )	727	—	648-650
	731		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$	727	679	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	728	681	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3 \end{array}$	728	—	653
$\text{CH}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$	731	—	648
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{Cl}$	736	—	648

Din cele arătate rezultă că în clorurile de alchil primar în care grupa  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  este legată de o grupă  $\text{CH}_2$ , benzile caracteristice  $\text{C}-\text{Cl}$  apar la  $648\text{ cm}^{-1}$  și  $730\text{ cm}^{-1}$ , care corespund conformațiilor  $P_H$  și  $P_C$ . În clorurile de alchil primar cu grupa  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  legată de un atom de carbon, legat la rândul lui de alți doi atomi de carbon și de un atom de hidrogen, absorbția de la  $680\text{ cm}^{-1}$  se atribuie conformației  $P'_H$  și cea de la  $730\text{ cm}^{-1}$ , conformației  $P_C$ .

În cazul clorurilor secundare situația este mai complicată decât la clorurile primare. În aceste molecule sînt în considerare conformațiile care rezultă din rotația în jurul legăturii  $\text{C}-\text{C}$  învecinate cu legătura  $\text{C}-\text{Cl}$ . Notățiile utilizate pentru aceste conformații sînt  $S_{HH}$ ,  $S_{CH}$ ,  $S'_{HH}$  (fig. III.60) și  $S_{CC}$ .

La următoarele patru cloruri secundare este posibilă numai o singură conformație:



Clorura secundară (135) există numai în conformație  $S_{HH}$ . Spectrul are o singură bandă în regiunea vibrației de valență  $\text{C}-\text{Cl}$  la  $611\text{ cm}^{-1}$ . O bandă la  $608, 598, 592\text{ cm}^{-1}$  în halogenurile secundare se poate atribui unei conformației  $S_{HH}$  (fig. III.60 și tabela III.62).

2,2-Dimetil-3-clor-butanul (136) poate exista numai în conformația  $S_{CH}$  (fig. III.60). În spectru apar două benzi în regiunea  $\text{C}-\text{Cl}$  la  $730\text{ cm}^{-1}$  și

667  $\text{cm}^{-1}$ . Se observă că o serie de compusi halogenați capabili să existe în conformația  $S_{CH}$  prezintă lenzi între 655 și 672  $\text{cm}^{-1}$ . Dintre cele de la absorbții, cea de la 667  $\text{cm}^{-1}$  se atribuie conformației  $S_{CH}$ ; banda de la 630  $\text{cm}^{-1}$  nu este datorită unei vibrații C—Cl.

3-Clor-2,2,4,4-tetrametil-pentanul (137) există numai în conformația  $S_{CH}$ , careia i se atribuie banda de la 758  $\text{cm}^{-1}$ . Banda datorată de la 630  $\text{cm}^{-1}$

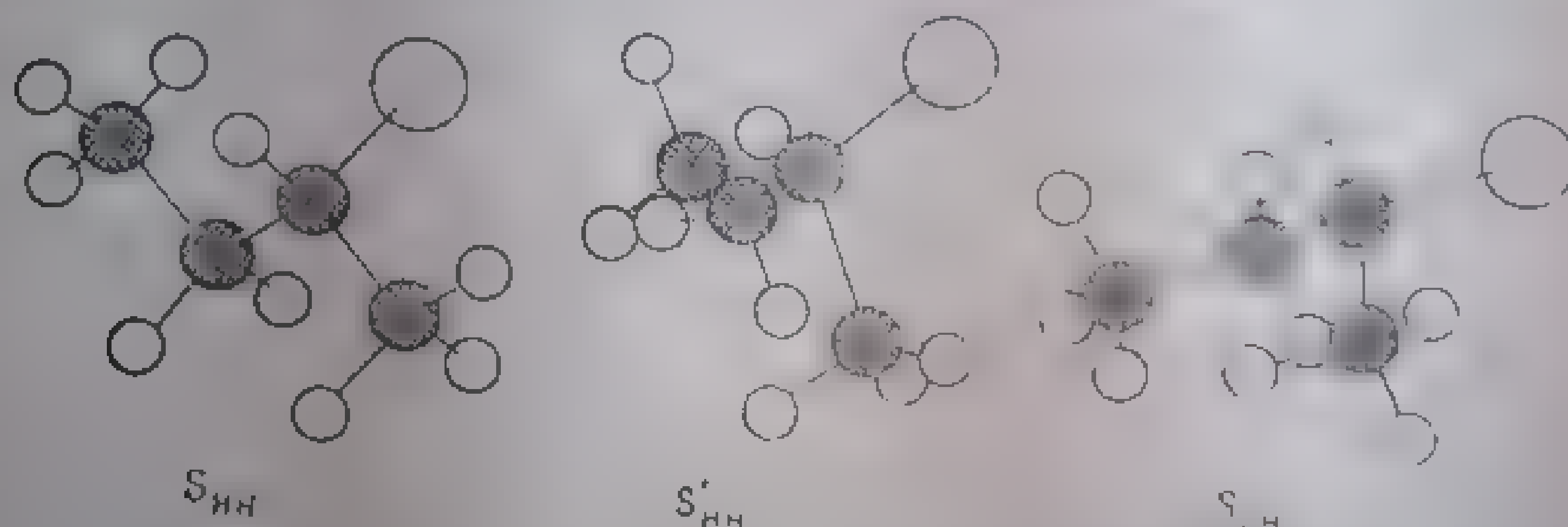


Fig. III. 60. Conformațiile 2-clor-butanului [13]

nu are o atribuție precisă; se presupune că ar corespunde unei vibrații a grăpei butil învecinate cu grupa  $>\text{CHCl}$ .

2-Clor-butanul (138) prezintă trei benzi: la 671, 628 și 609  $\text{cm}^{-1}$  și poate să apară în trei conformații:  $S_{CH}$ ,  $S_{HH}$  și  $S'_{HH}$  (fig. III.60).

Se atribuie conformației  $S_{CH}$  banda de la 671  $\text{cm}^{-1}$ , iar conformației  $S_{HH}$ , cea de la 609  $\text{cm}^{-1}$ . Banda de la 628  $\text{cm}^{-1}$  ( $S'_{HH}$ ) apare și în omologii superiori; uneori ea este acoperită sau apare numai sub formă de umăr; această bandă apare mult mai clar în compuşii bromurați [13].

Tabela III 62

Frevențe  $\nu_{\text{C—Cl}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în cloruri de alchil secundar [13]

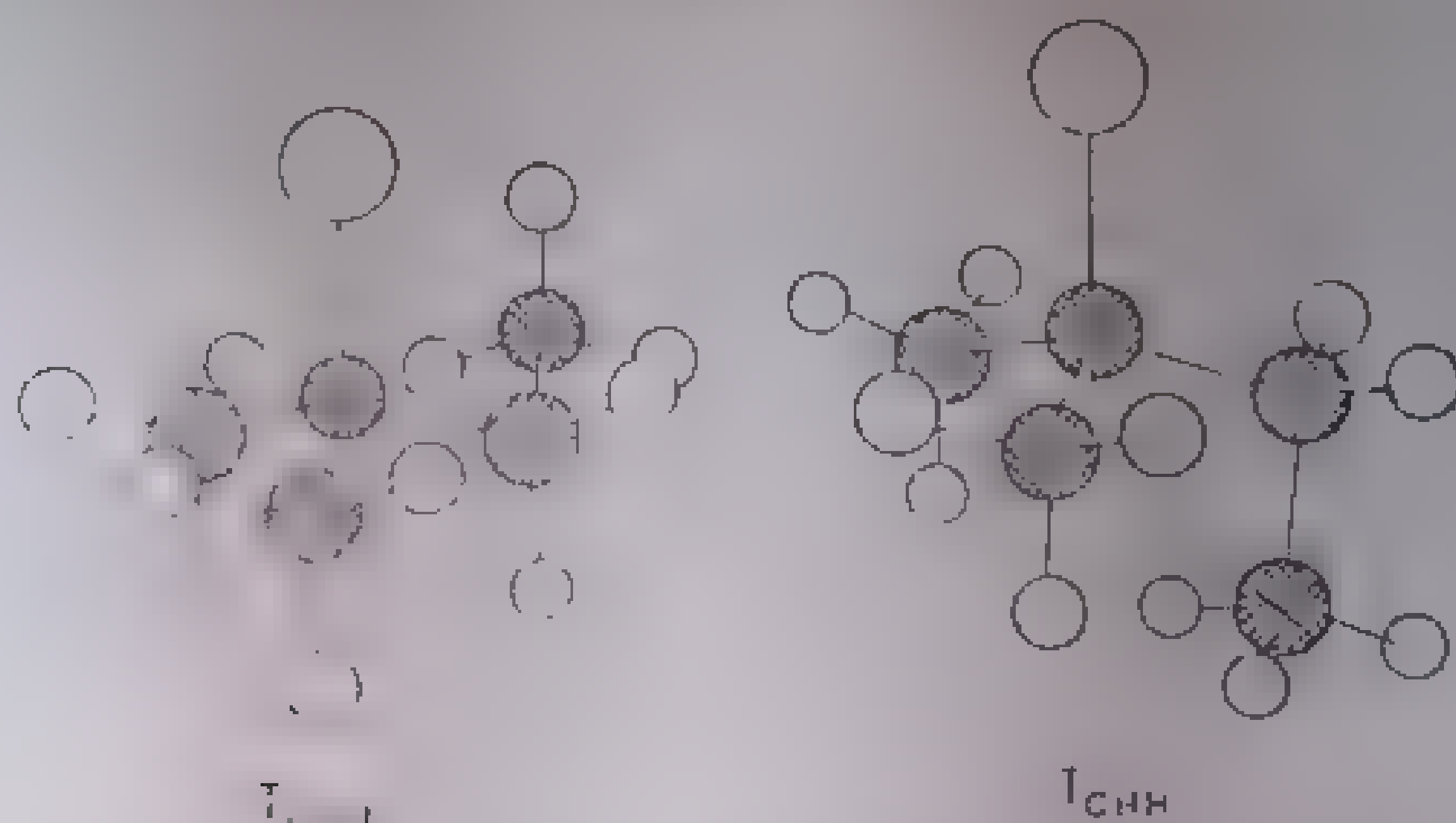
Compus halogenat	Conformația (fig. III 60)			
	$S_{CC}$	$S_{CH}$	$S'_{HH}$	$S_{HH}$
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	—	—	—	641 <i>i</i>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	—	667	—	—
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ (\text{CH}_3)\text{C} - \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	758	—	—	—
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	—	671 <i>m</i>	628 <i>m</i>	609 <i>i</i>
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	—	670 <i>m</i>	—	612 <i>i</i>

conformație (Tabela III.62)

Compus halogenat	Conformația (Fig. III.61)			
	$\overline{S_{CC}}$	$\overline{S_{CH}}$	$\overline{S_{HH}}$	$\overline{S_{HH}}$
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \end{array}$	—	672m		611n
$\begin{array}{c} \text{Cl} \qquad \qquad \text{Cl} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$	—	678m	627	609n
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	719m	667-655m	628	609n
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3$	753m <sup>1</sup>	663m	637m	608m
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3$	733m <sup>1</sup>	662m	635m	610m

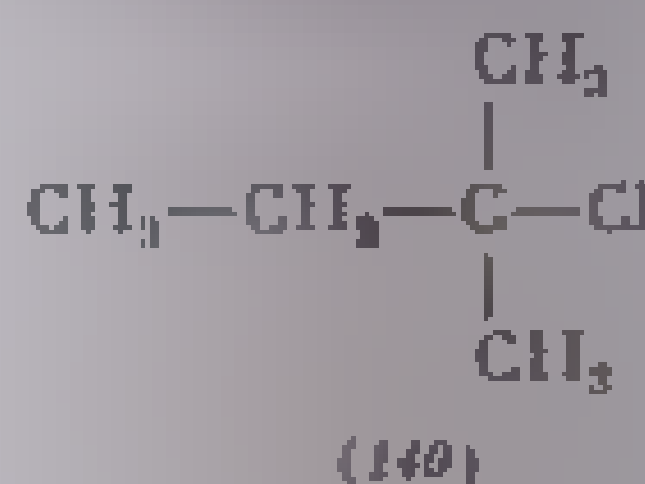
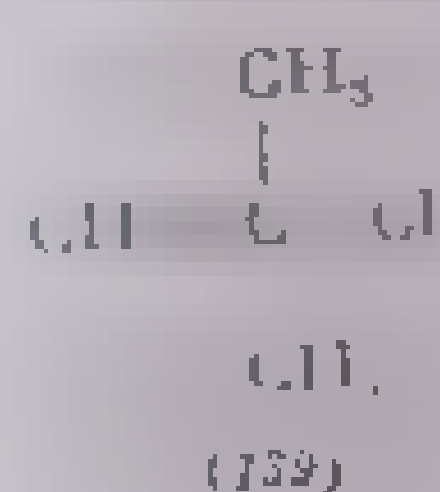
<sup>1</sup> Suprapus cu  $\gamma\text{CH}_2$ .

La clorurile terțiare (tabela III. 63) atribuțiile sînt mai nesigure. Ele pot forma patru izomeri conformaționali raportați numai la rotația din jurul legăturii C—C din vecinătatea legăturii C—Cl.



III. 61. Conformațiile clorurilor terțiare [13].

Clorura de izobutir (139) are o singură conformație  $T_{HHH}$  care absoarbe la 540 cm<sup>-1</sup>. Clorura 2-metil-butir (140) prezintă doi izomeri conformaționali,  $T_{HHH}$  și  $T_{CHH}$  (Fig. III. 61). În spectrul acestui compus există două



benzi intense; la circa 560 și 620  $\text{cm}^{-1}$ . Banda de la 560  $\text{cm}^{-1}$  se atribuie, prin analogie cu clorura de *terf* butil, conformației  $T_{HHH}$ , iar cea de la 620  $\text{cm}^{-1}$ , conformației  $T_{CHH}$ .

Tabela III.63

Frecvențe  $\nu_{C-Cl}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în cloruri de alchil terțiar [13]

Compasi halogenati	Conformații			
	$T_{HHH}$	$T_{CHH}$	$T_{HHH}$	$T_{CHH}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2 - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	716	611	572	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	743	611	569	508
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 - \text{C} - \text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	734	617	570	510

În celelalte conformații posibile, clorurile terțiare absorb la 500–550  $\text{cm}^{-1}$  și 700–750  $\text{cm}^{-1}$ ; atribuirea acestor benzi este dificilă.

În tabela III.64 sînt redăte regiunile absorbțiilor caracteristice ale clorurilor de alchil (primar, secundar și terțiar) în diferite conformații.

Tabela III.64

Frecvențe  $\nu_{C-Cl}$  în cloruri de alchil [13]

Cloruri de alchil primar		Cloruri de alchil secundar		Cloruri de alchil terțiar	
Conformația	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Conformația	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Conformația	Frecvența $\text{cm}^{-1}$
$P_H$	618–637	$S_{HH}$	608–617	$T_{HHH}$	560–581
$P'_H$	679–686	$S'_{HH}$	627–637		
$P_C$	723–730	$S_{CH}$	655–671	$T_{CHH}$	611–632
		$S'_{CH}$	758		

Cunoscând poziția benzilor din aceste regiuni se poate determina, într-o clorură necunoscută, atât caracterul halogenurii cât și stereochemia moleculei din vecinătatea legăturii C—Cl.

În seria omologă a bromurilor de alchil, începând cu bromura de etil, se remarcă două benzi în regiunea C—Br, care au fost atribuite prezenței izomerilor conformaționali în echilibru [12].

Tabela III.64

Frecvențe caracteristice  $\nu_{C-Br}$  în bromurile de alchil [7, 12]

Compusul halogenat	Frecvențe în regiunea $\nu_{C-Br}$ , $\text{cm}^{-1}$		Observații
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$	681	505	O singură conformație posibilă
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	647	567	O singură conformație posibilă
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$	645	564	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	678	543	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	653	622	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	650	618	O singură conformație posibilă
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	679	517	

Deși bromuri 1-propil, 2-propil și *tert*-butil nu prezintă decât un singur tip de conformație, în cazul bromurilor de alchil, spectrului respective există câte două benzi în regiunea C—Br (Tabela III.65). Prezența unei absorbții suplimentare este deci datorită existenței a două conformații diferite. Cea mai corectă explicație este, probabil, rezonanța între două structuri de deformare ca o vibrație fundamentală, legăturii C—H învecinate cu legătura C—Br. Frecvențele caracteristice ale acestor benzi au fost studiate; ele absorb în jurul poziției 500  $\text{cm}^{-1}$ .

În compuși ca 1-brom-2-fenil-etil  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$  și 1-fenil-3-brom-propil  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ , există posibilitatea unei rotații libere a grupului benzilic. În aceste cazuri, interacțiuni între atomul de halogen și inelul benzenic sunt neglijabile. Astfel, 1-brom-2-fenil-etil absorb la 744 și 619  $\text{cm}^{-1}$ , iar bromura de fenil-propil la 742 și 612  $\text{cm}^{-1}$ . Bromura de 1-benzil-etil are o singură bandă la 550  $\text{cm}^{-1}$ .

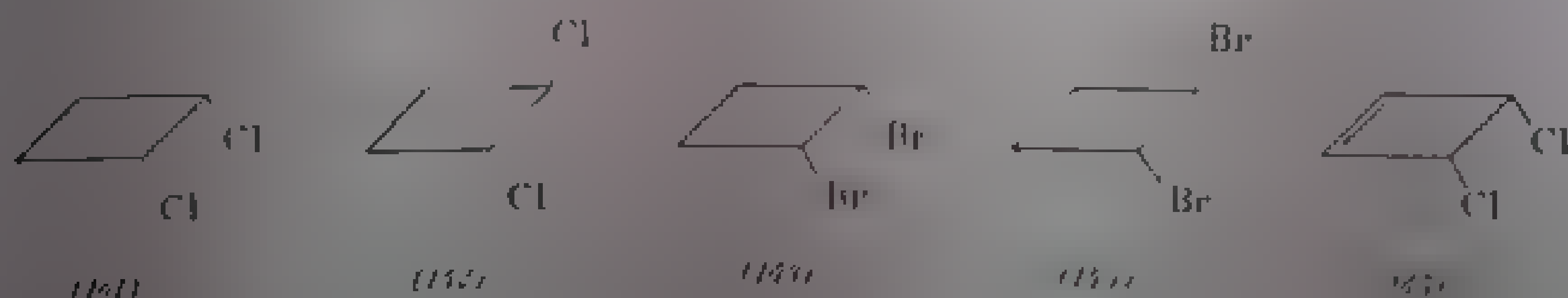
## 2. Halogeno-cicloalcani

În halogenurile de cicloalchil, atomul de halogen poate ocupa o poziție *axială* sau una *ecuatorială*. Cele două conformații au frecvențe C—Hlg diferite. În Tabela III.66 sunt redată frecvențele celor trei monohalogeno-ciclohexani [17].

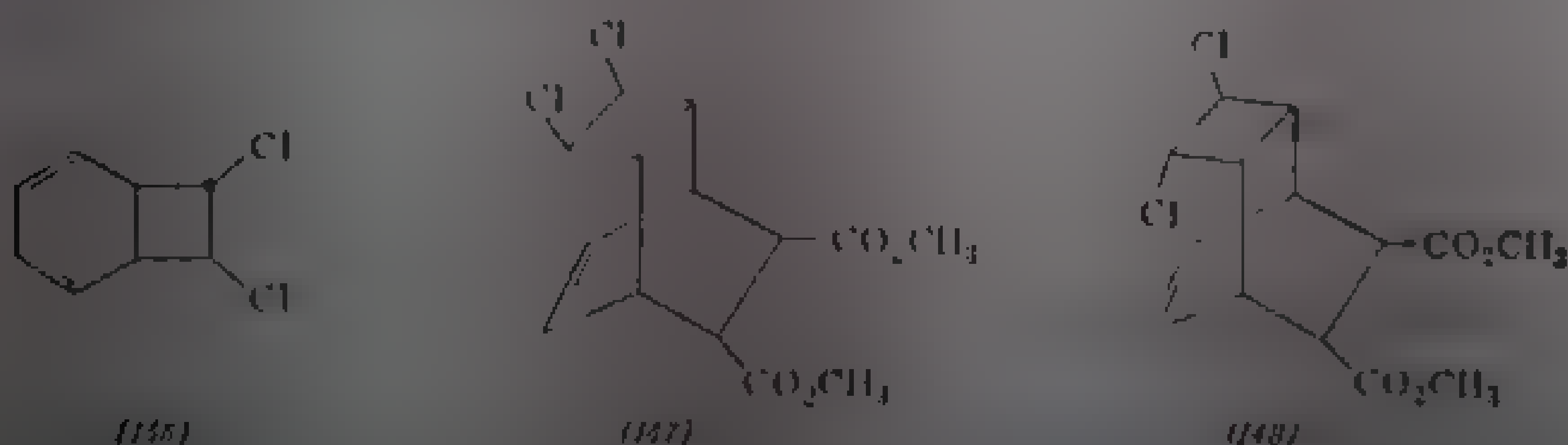
La clor-ciclohexan, în stare lichidă, există un echilibru dinamic între conformațiile cu atomul de halogen ecuatorial și cele cu halogen axial, datorată trecerii ușoare a unei forme în cealaltă. Cei doi izomeri conformaționali coexistă și în stare de vapori; în spectrul infraroșu apar două benzi. În stare cristalină, banda la  $1068 \text{ cm}^{-1}$  dispăre; aceasta arată că în cristal molecula există într-o singură conformație [18].

Observațiile acestea sînt confirmate de cercetările din seria sterolilor, în care conformațiile legăturilor C—Hlg au fost stabilite și pe alte căi [19]. Faptul că legăturile ecuatoriale au frecvențe mai înalte decît cele axiale servește curent în analiza conformațională [19a, 19b]; intensitatea benzilor este de asemenea mai mare [17]. În 1,2-dihalogeno-ciclohexani [20], cei doi stereoisomeri *cis* și *trans* pot exista în două conformații în poziții ecuatoriale (*e*), cît și în poziții axiale (*a*). Izomerul *cis* poate exista într-o singură conformație *a, e* [20, 21]. La izomerul *trans* sînt posibile și conformațiile *a, a* și *e, e*. Studiul spectroscopic al 1,2-dicloro-ciclohexanului arată că izomerul *trans*, în soluție sau topitură, conține în echilibru dinamic — ambii stereoisomeri,  $1a, 2a \rightleftharpoons 1e, 2e$ . În stare solidă există o singură conformație,  $1e, 2e$ .

Stereoizomerii *cis-trans* ai 1,2-diclor-ciclobutanului au frecvențele  $\nu_{\text{C—Cl}}$  la  $680 \text{ cm}^{-1}$  (141), respectiv  $687 \text{ cm}^{-1}$  (142) (fig. III. 62a,b). *cis*-1,2-Dibrom-ciclobutanul (143) absoarbe la  $626 \text{ cm}^{-1}$ , iar *trans*-1,2-dibrom-ciclobutanul (144), la  $631 \text{ cm}^{-1}$  [12].



În *cis*-3,4-diclor-ciclobutenă (145), banda  $\nu_{\text{C—Cl}}$  are o frecvență de  $603 \text{ cm}^{-1}$  [23] (fig. III. 62 c).



*trans*-7,8-Diclor-biciclo-[1,2,0]-octadiena-2,1 (146) absoarbe la  $710 \text{ cm}^{-1}$  [23,24]. În aducțiun *cis*- și *trans*-7,8-diclor-biciclo-[1,2,0]-octadienelor-2,1



izomere cu ester acetilen-dicarboxilic (117) și (118) apar benzi  $\nu_{C-Cl}$  la 677, respectiv 615  $\text{cm}^{-1}$  [23].

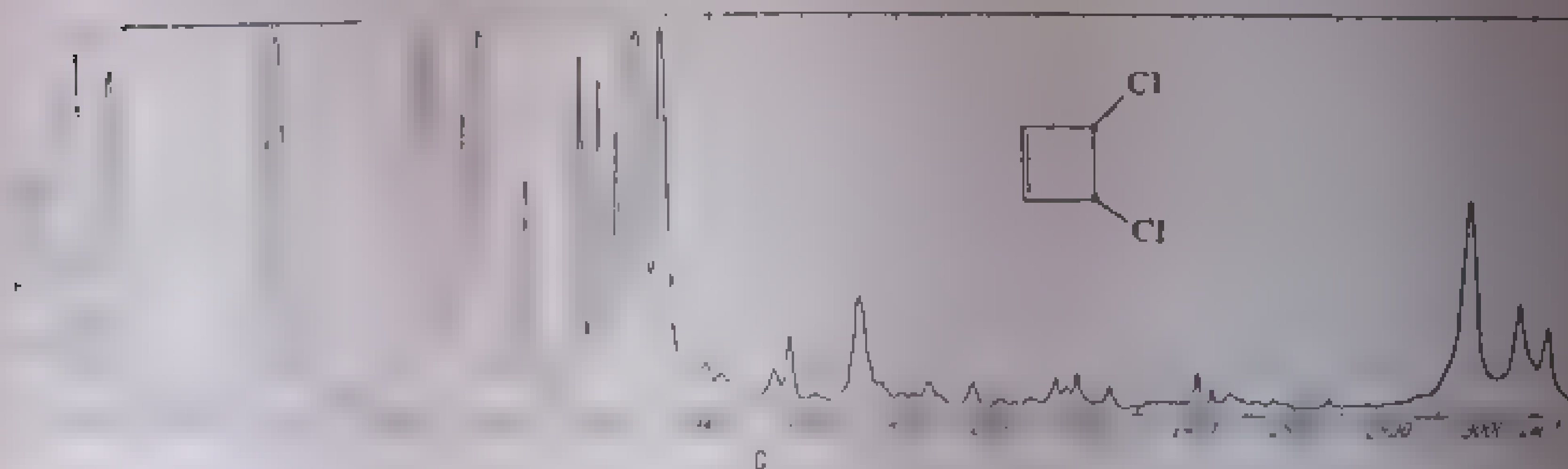
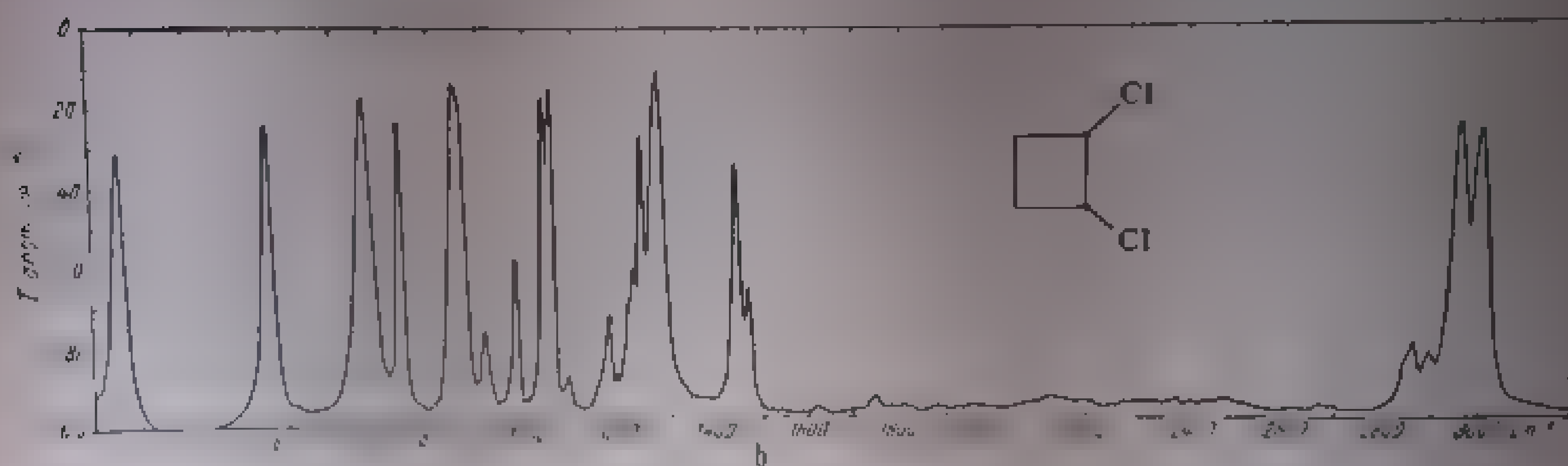
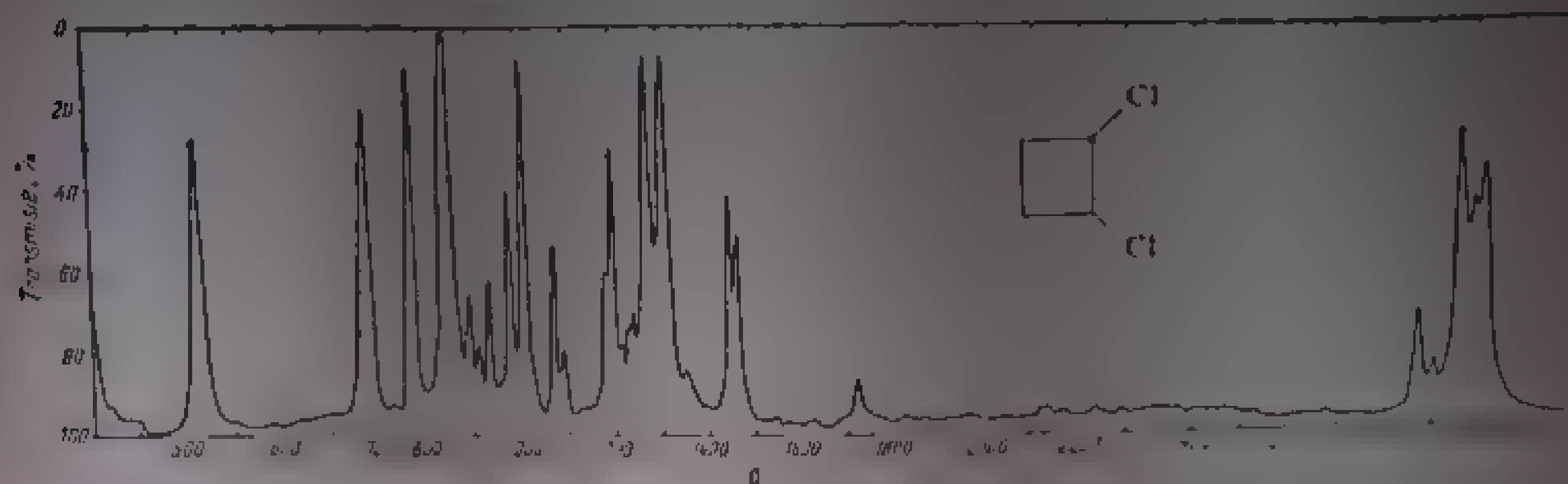


Fig. 1. Spectre infraroșii ale unor hidrocarburi ciclobutane clorurate (film de hidrogen clorură): a — 1,2-dichlorociclobutan; b — cis-1,2-dichlorociclobutan; c — cis-1,2-dichlorociclobutenă

### 3. Compuși halogenați nesaturați

În compușii nesaturați în care atomii de halogen sînt legați la unul sau doi atomi de carbon ai dublei legături (halogen vinilici) frecvențele  $\nu_{C-Hlg}$  sînt mai înalte decît în compușii saturați analogi (v. tabela III.67).

Tabela III.67



Halogenuri de vinil		Frecvențe $\nu_{C-X}$ în halogenuri de vinil (2)		Structura	
$CH_2=CH-Cl$		721		$CH_2=CH-Cl$	
$CH_2=CH-Br$		615		$CH_2=CH-Br$	
$CH_2=CH-I$		55		$CH_2=CH-I$	

În 1-clor-ciclohexenă, frecvența  $\nu_{C-Cl}$  este de  $730\text{ cm}^{-1}$ , iar în 1-brom-ciclohexenă,  $716\text{ cm}^{-1}$  [26].

În 1,2-dihalogeno-ciclohexene (148), vibrația de valență simetrică în  $\nu_{C-X}$ ; vibrația de valență asimetrică are frecvența mai înaltă decât cea simetrică [26] (v. tabela III.68).

Tabela III.68

Vibrații  $\nu_{C-X}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )  
în dihalogenociclohexene (2)

Com. (1)	$\nu_{C-X}$ sim.	$\nu_{C-X}$ asim.
	790	570
	733	535

1,4-Diclor-butadiena-(*trans-trans*) (149) are cele două frecvențe  $\nu_{C-Cl}$  la  $760\text{ cm}^{-1}$  și  $805\text{ cm}^{-1}$  (fig. III.63) [23].

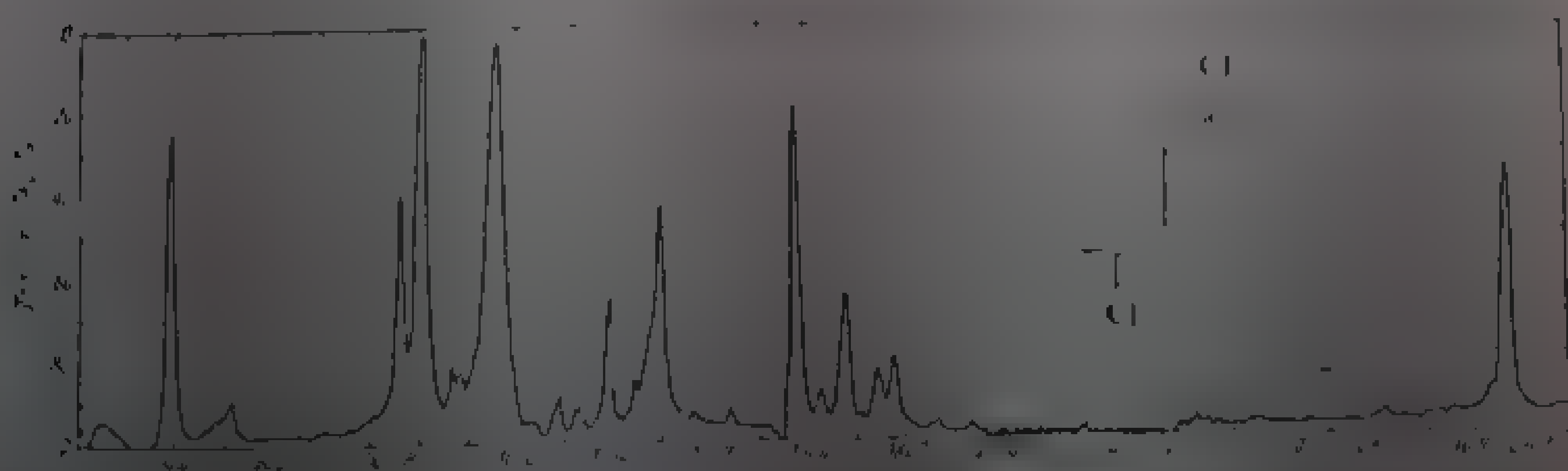


Fig. III.63 Spectrul infraroșu al 1,4-diclor-butadienei-(*trans-trans*) (soluție în  $CS_2$  și  $CCl_4$ ).

### 1. Compuși di- și polihalogenați cu mai mulți atomi de halogen legați la același atom de carbon

În compuși halogenați de tipul  $\text{>CX}_2$  și  $\text{>CX}_3$ , frecvența vibrației de valență  $\nu\text{C-X}$  crește considerabil față de analogii monohalogenați (v. tabela III.69) [27, 28].

Tabela III.69

Frecvențe  $\nu\text{C-X}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )  
în compuși halogenați [28,29]

X	Tipul compusului	
	$\text{>CX}$	$\text{>CX}_2$
I	1000—1120	1200—1350
Cl	570—625	710—780
Br	511—500	600—680
J	490—500	

Grupele  $\text{CX}_2$  și  $\text{CX}_3$  se comportă ca și grupele  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$ ; înțocmai ca acestea, ele prezintă vibrații de valență și de deformație de tipul celor arătate în fig. III.3 și fig. III.4. Identificarea lor este mai dificilă în cazul compuşilor clorurați și bromurați, deoarece vibrațiile de valență respective dau loc la absorbții într-o regiune aglomerată a spectrului, iar cele de deformație au frecvențe prea joase.

Prima armonică a vibrației  $\text{C-X}$  în compuși policlorurați apare între 1470 și 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Vibrațiile legăturilor C-H** Legăturile  $\text{CH}$  din grupele  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$  ale atomilor de carbon la care sînt atașați unul, doi sau trei atomi de halogen, suferă influența efectului  $-I$  al atomului de halogen. Vibrația de valență asimetrică a grupei  $\text{CH}_3$  depășește 3000  $\text{cm}^{-1}$ , plasîndu-se în regiunea  $\nu\text{C-H}$  nesaturat sau aromatic. Deplasări în același sens se remarcă și la grupa  $\text{CH}_2$  din compușii dihalogenați,  $\text{CH}_2\text{X}_2$ . Legătura  $\text{CH}$  din  $\text{CHX}_3$  are frecvențe de 3030—3040  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.70) [29].

Tabela III.70

Frecvențe  $\nu\text{CH}$  în halogenurile de olefin ( $\text{cm}^{-1}$ )

Frecvență		Cl	Br	I
$\text{CH}_3\text{X}$	3080	2980	2972	2970
$\text{CH}_2\text{X}_2$	3070	2980	2988	2967
$\text{CHX}_3$	3040	3043	3045	3040

Valoarea frecvenței crește cu mărirea greutatei atomice a atomului de halogen și, în același timp, cu mărirea numărului de atomi legați de același carbon (de exemplu, mai puțin în compuşii cu iod).

Fenomenul se datorește influenței  $-I$  a atomilor de halogen electroatractivi asupra hibridizării atomului de carbon, orbitalii legăturii  $\text{C-H}$  devenind legați în componenta  $s$ , iar constanta de forță (deci și frecvența) manifestă o creștere corespunzătoare.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1. N., New York, Van Nostrand, 1960, p. 524.
- 2 Scharab, H., *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, VEB Deutscher Verlag, Berlin, 1959.
- 3 Herzberg, G., citat [1], p. 317.
- 4 Bernstein, H. G., *J. Chem. Phys.*, 17, Mizushima, S., *Structure of Molecules and Internal Rotation*, New York, Academic Press, 1954.
- 5 Brown, J. K., Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 527.
- 6 Brown, J. K., Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 527.
- 7 Brown, J. K., Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 527.
- 8 Natta, G., *Chimie Organica*, V. 1, Padova, 1960, p. 81.
- 9 Sheppard, N., *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 79; *Sheppard Soc.*, 46, 1950, p. 527.
- 10 Leconte, J., *Rev. Soc. Chim.*, 1959, p. 1.
- 11 Mortimer, I. S., DeGeorge, G. L., Daniels, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 822.
- 12 Sheppman, J. J., Flett, V. I., Krimm, S., *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1613.
- 13 Mizushima, S., Shimanouchi, T., Nakamura, K., Hayashi, M., Tsuchiya, S., *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 979.
- 14 Sheppman, J. J., Flett, V. I., Krimm, S., citat [13].
- 15 Bellamy, D. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co., 1959, p. 332.
- 16 Larnaudie, M., *Compt. rend.*, 235, 1952, p. 154; 236, 1953, p. 909.
- 17 Kojima, K., Sakashita, K., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 31, 1958, p. 796.
- 18 Barton, D. H. R., Page, I. E., Shoppee, C. W., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 331.
- 19 a Zen-sei Yoshida, *Tetrahedron Letters*, 42, 1965, p. 3753.
- 19 b Zen-sei Yoshida, *Tetrahedron Letters*, 42, 1965, p. 3753, 3763, Masaji Ohno, Masaru Okamoto, Kenekichi Nukuda, *Tetrahedron Letters*, 45, 1965, p. 1047.
- 20 Kozima, K., Sakashita, K., Maeda, S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1965.
- 21 Carroll, B., Kibler, D. G., Davis, H. W., Waker, A. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3382; Stevens, H. C., Grummitt, O., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1876.
- 22 Avram, M., Marica, E., Nenitzescu, C. D., *St. Cerc. Chim. Bucuresti*, 7, 1959, p. 155; Mateescu, Gh., Avram, M., Nenitzescu, C. D., sub tipar.
- 23 Avram, M., Dinulescu, I. G., Elian, M., Farcas, M., Marica, E., Mateescu, Gh., Nenitzescu, C. D., *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 372.
- 24 Lippincott, E. R., Lord, R. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 567.
- 25 Torkington, P., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 104.
- 26 Chiaroglu, G., Ottlinger, R., Reisse, J., Toussaint, A., *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 215.
- 27 Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, In: Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, vol. 18, Londra, Interscience, 1956, p. 113.
- 28 Bellamy, D. J., citat [15], p. 328.
- 29 Sheppard, N., *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 79; Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [27], p. 414.

## CAPITOLUL 3

1. COMBINAȚII HIDROXILICE (ALCOOLI, FENOLI)  
ȘI DERIVAȚI FUNCȚIONALI

Din punct de vedere spectroscopic, combinațiile hidroxilice pot fi considerate ca derivați ai apei, rezultați prin înlocuirea unui atom de hidrogen cu un radical organic.

Molecula de apă are trei moduri normale de vibrație, reprezentate schematic în fig. 1.36.

Modurile  $\nu_1$  și  $\nu_3$  corespund aproximativ vibrațiilor de valență simetrică ( $3652 \text{ cm}^{-1}$ ) și asimetrică ( $3756 \text{ cm}^{-1}$ ) ale legăturilor  $\text{O}-\text{H}$ ; vibrația  $\nu_2$  ( $1595 \text{ cm}^{-1}$ ) este, în principiu, o vibrație de deformare a unghiului  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ .

Combinațiile hidroxilice  $\text{R}-\text{OH}$  prezintă, prin analogie cu apa, frecvențele grupei funcționale, perturbate de vecinătatea radicalului organic. De aceea, în spectrele acestor combinații sînt caracteristice vibrațiile de valență și de deformare ale legăturilor  $\text{O}-\text{H}$  și  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ .

Banda vibrației de valență a legăturii  $\text{O}-\text{H}$  este una din primele benzi remarcate în spectrul infraroșu încă din anul 1895 [1]. Această bandă a fost intens studiată ulterior, atît în regiunea vibrației fundamentale, cît și în regiunea armonicilor, mai ales în lucrările referitoare la asociațiile inter- și intramoleculare prin legături de hidrogen.

Atomul de oxigen, puternic electronegativ, legat prin cele două valențe ale sale de un atom de hidrogen și de un atom de carbon din radicalul organic, nu deposeda decât puțin de electroni neparticipați care, ca și în molecula apei, pot forma o legătură de hidrogen între moleculele de alcool. Prin urmare, în cazul alcoolilor sînt deosebite banda vibrației de valență a grupei hidroxilice de cea a alcoolilor saturati și, apărînd în schimb o bandă nouă, la frecvențe joase, datorită vibrației de întindere  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  în moleculele de alcool asociate. În literatura de specialitate sînt descrise două tipuri de benzi au constituit și constituie elementele de bază a numeroase studii de structură moleculară.

Grupa  $\text{O}-\text{H}$  din alcoolii primari poate să formeze legături de hidrogen și cu

grupă  $\text{C}=\text{O}$  din aldehide sau cetonice sau cu un grup donor sau acceptor (v. Legă-

turi de hidrogen). În alcoolii secundari și terciari, în afară de banda vibrației de valență a legăturii  $\text{O}-\text{H}$  și, mai ales, a legăturii  $\text{C}-\text{O}$

se observă o bandă de întindere a legăturii  $\text{O}-\text{H}$  din hidrocacbonat care conține

Grupa  $\text{O}-\text{H}$  din alcoolii primari și secundari sînt produse prin efectele electronice — efectele de masă și efectele de câmp — exercitate de radicalul  $\text{R}$ . Efectul de masă sau efectele de câmp duc la variații de frecvență mult mai mici. De aceea se pot deosebi, pe această cale, spectrele diferitelor clase de combinații hidroxilice: a) alcoolii saturați, cu grupa  $\text{OH}$  legată de un rest alchil sau cicloalchil, b) alcoolii nesaturați sau aromatici, cu grupa  $\text{OH}$  legată de un atom de carbon saturat din catena unei alchene sau hidrocarburi aromatice; b) fenoli, cu grupa hidroxil legată de un inel aromatic; c) enolii, cu grupa  $\text{OH}$  legată de atomul de carbon al unei duble legături. Diferențele apreciabile de frecvență se datoresc, între altele, posibilităților de implicare a electronilor nepartici-





benzilor  $\nu$ OH neasociați și  $\nu$ OH asociați, schema atribuirilor de mai sus trebuie utilizată cu multă prudență în caracterizarea alcoolilor [5].

2. *Legături de hidrogen între molecule de alcool.* În stare lichidă, în soluții concentrate sau în stare solidă, banda  $\nu$ OH neasociați de la  $3600-3650\text{ cm}^{-1}$  nu apare; în schimb se remarcă o altă bandă, la  $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ , mult mai largă și mai intensă (fig. III.61) [1,5,7a].

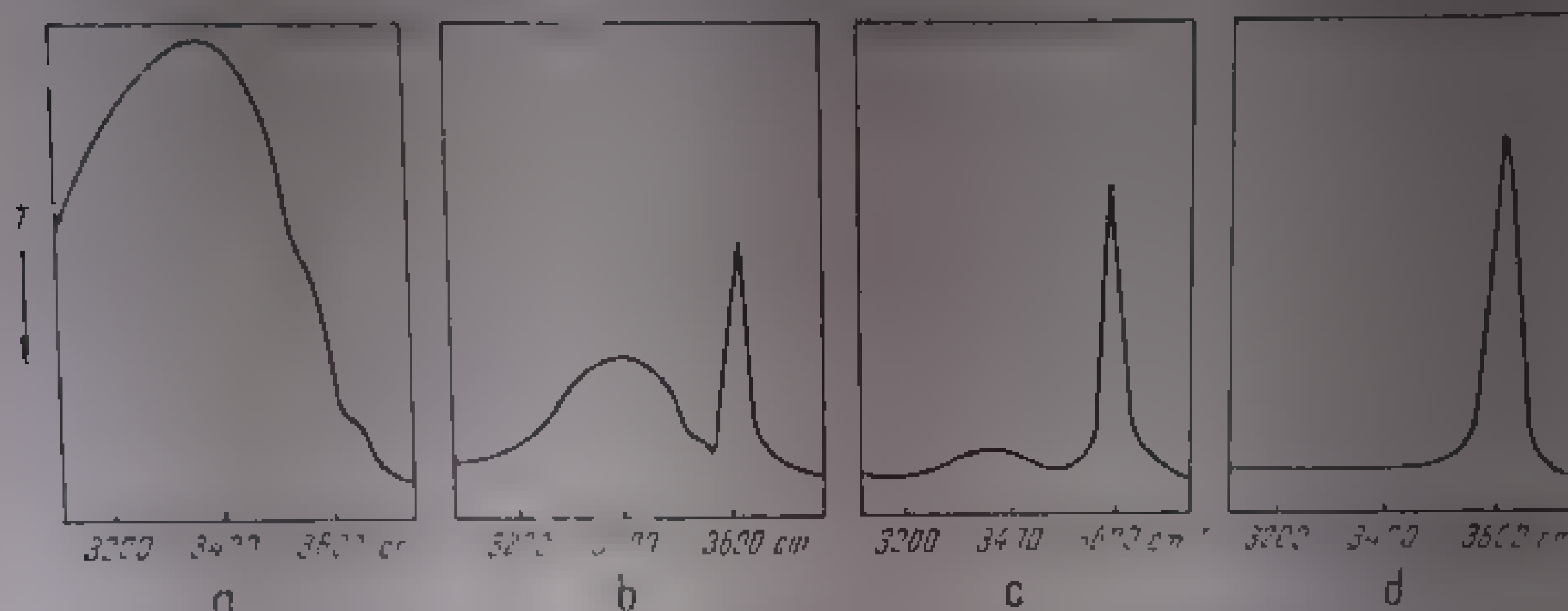


Fig. III. 61. Legături de hidrogen în 1-fenol ciclohexanol:

a — film lichid; b — soluție 0,07 m în  $\text{CCl}_4$ ; c — soluție 0,001 m în  $\text{CCl}_4$ ; d — soluție 0,0001 m în  $\text{CCl}_4$ .

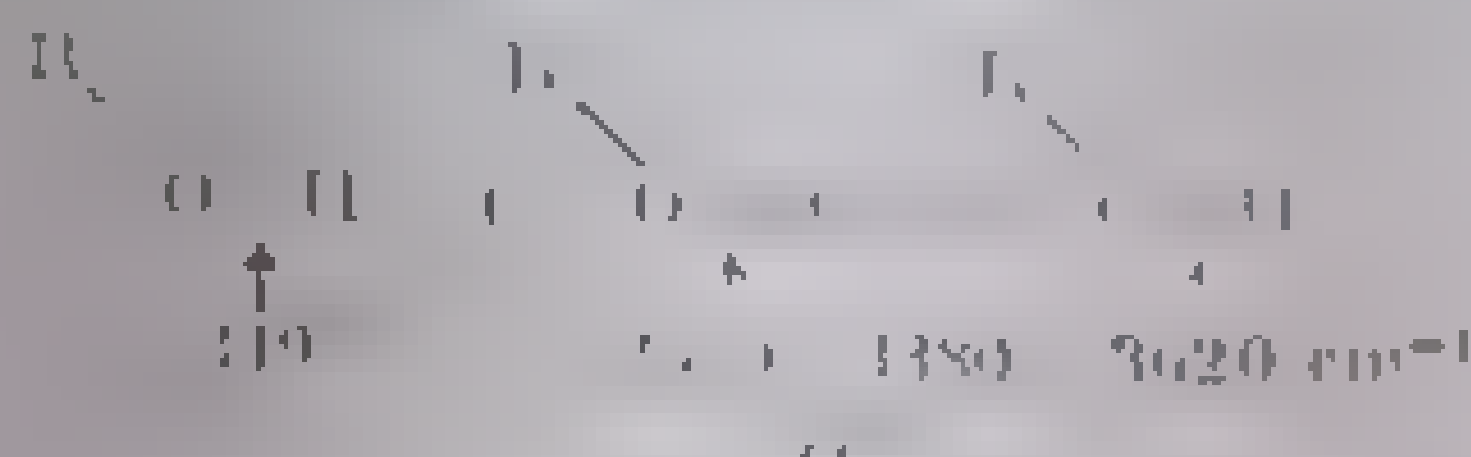
Acest fapt a sugerat ideea că banda  $\nu$ OH asociați constituie numai anvelopa unui număr mare de benzi nerezolvate, corespunzătoare modurilor diferite de asociere ale moleculelor de alcool. Maximul benzii este dependent de concentrație, de natura solventului, de temperatură etc. S-a arătat, la același alcool, că se pot identifica, în funcție de concentrație, trei tipuri de benzi atribuite hidroxilului liber, asociați în forme dimere, sau asociați în forme polimerice. Astfel, la ciclohexanol s-au obținut următoarele maxime la diferite concentrații [5]:

0,01 m	$3620\text{ cm}^{-1}$	$\nu$ OH neasociați
0,001 m	$3620\text{ cm}^{-1}$	$\nu$ OH dimer, $\nu$ OH neasociați
		$\nu$ OH polimer, $\nu$ OH dimer, $\nu$ OH neasociați
	$3420\text{ cm}^{-1}$	$\nu$ OH polimer, $\nu$ OH neasociați
	$345\text{ cm}^{-1}$	$\nu$ OH polimer, $\nu$ OH neasociați

În soluții în care asociația dimeră este în proporție mare, se remarcă, ca și în cazul alcoolilor neasociați, o bandă la circa  $3620\text{ cm}^{-1}$ , atribuită  $\nu$ OH neasociați (150). De asemenea, banda  $\nu$ OH asociați ( $3407\text{ cm}^{-1}$ ) poate fi scindată într-un dublet datorită contribuției formelor dimere ciclice (151) [5].

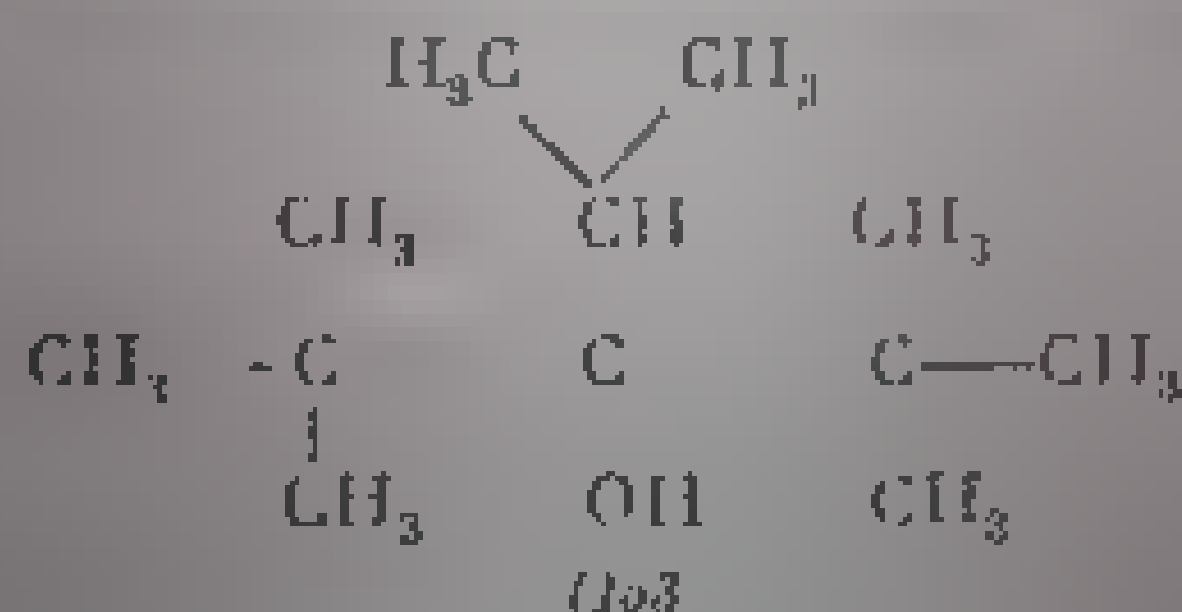


Absorbției formei polimere (152) îi corespund două benzi intense între 3300 și 3380  $\text{cm}^{-1}$ . În acest mod de asociere, atât atomul de N cât și atomii de H din grupul hidrogen sunt implicați în legături de hidrogen.



Deoarece legăturile de hidrogen dintre molecule de alcool se de fac și se refac necontenit, numărul de molecule libere care variază cu natura alcoolului, cu temperatura etc. Banda reprezentă de fapt frecvența unui număr mare de legături de diferite tipuri. În cazul alcoolilor primari, datorită rapidă a topiturii unor alcool, soluțiile de alcool în apă vor conține aproape de cele din soluție concentrată număr de molecule asociate în proporție de 5, în stare cristalină, moleculele sunt asociate în grupuri de 5 și formează legăturile de hidrogen cele mai puternice [1]. Interpretarea exactă a fenomenului asocierii polimere a grupelor hidroxil a făcut obiectul multor studii ulterioare.

În alcoolii ramificați în poziția  $\alpha$ , în care un motiv steric nu poate avea loc asociere, spectrul prezintă numai frecvența  $\nu\text{OH}$  neasociat [8]; astfel în compusul (153) apare o singură bandă a alcoolului monomer.



Banda  $\nu\text{OH}$  poate folosi la stabilirea conținutului de hidroxil neasociat [1]. Măsurarea intensității relative a benzilor OH neasociat și asociat, la concentrații diferite, constituie o cale pentru determinarea constantei de disociere a alcoolilor polimeri [9,9a].

3. *Legături de hidrogen între grupa OH și alte grupe funcționale.* Grupa hidroxil din alcool poate forma legături de hidrogen cu molecule de donori (154) și de acceptori de protoni (155):



Ca acceptor pot funcționa grupe cu electroni neparticipanți: C=O, COOR, COOH, OR, NR<sub>2</sub>, halogen [9b-9i] (v. acolo). S-a demonstrat de asemenea posibilitatea formării unor legături de hidrogen prin intermediul electronilor  $\pi$  din legături duble, triple sau din inele aromatice.

În tabela III.71 se prezintă comparativ frecvențele  $\nu\text{OH}$  neasociat și  $\nu\text{OH}$  asociat la o serie de alcooli primari, R = CH<sub>2</sub>OH, în care grupa hidroxil

este separată de acceptor prin una, două sau trei grupe  $\text{CH}_2$  [10]. O interacțiune similară are loc și cu inelul de trei atomi.

Tabelă III 71

Frecvențele legăturilor de hidrogen în sisteme  $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$  (electroni) [10]

Compusul hidroxic	$\nu\text{OH}$ ne- asoc. at $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{OH}$ aso- ciat $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ $\text{cm}^{-1}$
<b>Alcooli cu dublă legătură</b>			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	3631 <sup>1</sup>	3618	13
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3634	3594	40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3637		
<b>Alcooli cu triplă legătură</b>			
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$		3620	11-18
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3640	3598	42
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3638	3588	50
<b>Alcooli aromatici</b>			
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$	3632 <sup>1</sup>	3615	17
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3634	3606	28
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	3638		
<b>Alcool ciclopropanic</b>			
$\triangle-\text{CH}_2\text{OH}$	3621 <sup>1</sup>	3615	6-16

<sup>1</sup> Acoperit.

Se constată că valoarea de intensitate a benzii  $\nu\text{OH}$  neasociat, intensitatea benzii  $\nu\text{OH}$  asociat crescând proporțional cu numărul de grupe metilen dintre grupa hidroxică și grupul acceptor de electroni crește; în același timp,  $\Delta\nu$  are valori mai mari, ceea ce dovedește o creștere a tăriei legăturii de hidrogen.

În cazul alcoolilor cu o legătură de hidrogen intramoleculară, din poziția benzilor  $\nu\text{OH}$  neasociat și asociat se pot obține informații asupra orientării grupei OH

față de dubla legătură sau grupa funcțională acceptoare [10]. Astfel, în *endo*-8-hidroxi-triciclo-[5,2,1,0<sup>2,4</sup>]octan-1-ol (156), frecvența  $\nu\text{OH}$  neasociat este de 3621  $\text{cm}^{-1}$ , iar cea a  $\nu\text{OH}$  asociat, 3575  $\text{cm}^{-1}$ . Distanța între benzi ( $\Delta\nu = 46$ )

arată că există o legătură de hidrogen formată între grupa OH din poziția 8 și cea din poziția 1. Valoarea mai mică a lui  $\Delta\nu$  (3622–3591 = 31  $\text{cm}^{-1}$ ) în izomerul (156 b) arată formarea unei legături de hidrogen mai slabe

formată între grupul OH din poziția 8 și dubla legătură. În cazul alcoolilor cu nucle norbornenice (157 a) și (157 b), nucleul norbornenic poate forma o legătură de hidrogen, astfel în *endo*-2-norbornen-5-ol (157 a) banda  $\nu\text{OH}$  neasociat are frecvența de 3622  $\text{cm}^{-1}$ , iar  $\nu\text{OH}$  asociat, 3592  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 30 \text{ cm}^{-1}$ ); 5-*endo*-metil-2-norbornen-5-olul (157 b) absoarbe numai la 3610  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  liber) [10].

Stereoizomerii *cis* și *trans* ai 1,2-difenil-3,4-dihidroxi-ciclobutenei se pot diferenția prin absorbțiile din regiunea  $\nu\text{OH}$  [11]. Stereoizomerul *cis* (158 a)



prezintă două benzi în această regiune. Banda de la  $3602\text{ cm}^{-1}$  se atribuie legăturii  $\text{O}-\text{H} \cdots \pi$ , iar cea de la  $3557\text{ cm}^{-1}$ , legăturii  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . Stereoizomerul *trans* (158 b) are o singură absorbție în

Capacitatea de donator de electroni a inelului benzenic [12] a fost demonstrată pe diferite căi. În infraroșu, interacțiunea benzen-alcool metilic a fost studiată în regiunea armoniceilor. Rezultatele obținute în regiunea fundamentală  $\nu_{\text{OH}}$  și interacțiunea  $\text{CH}_3\text{OD}$  ca diferit. Frecvențele  $\nu_{\text{OH}}$  și  $\nu_{\text{OD}}$  măsurate în  $\text{CH}_3\text{OD}$  sunt redată în tabela III.72.

Din valoarea  $\Delta\nu$  se constată că bazierile inelului, de la capacitatea de donator de electroni a inelelor aromatice, scade în ordine: mesitilenă, xilen, toluen, benzen, clor-benzen, o-diclor-benzen.

Tabela III.72

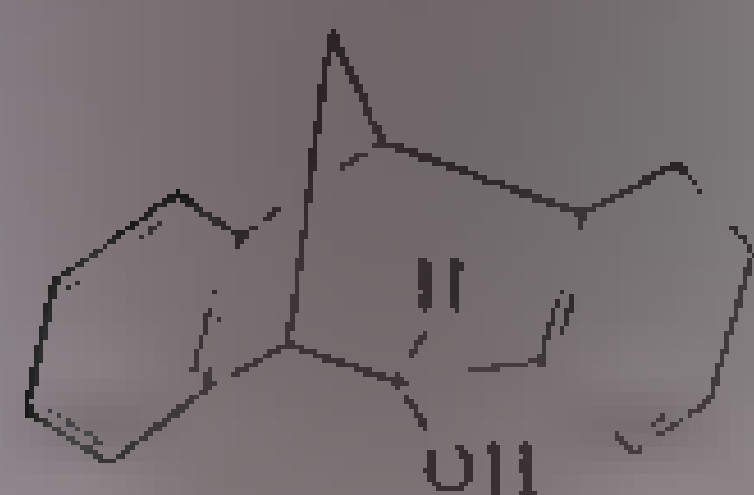
Frecvențe  $\nu_{\text{OD}}$  ale  $\text{CH}_3\text{OD}$  în prezență de compusi aromatici [13]

$\text{CH}_3\text{OD}$ cu	$\nu_{\text{OD}}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ față de $\text{CH}_3\text{OD}$ în $\text{CCl}_4, \text{cm}^{-1}$
Tetraclorură de carbon	2689	—
Benzen	2660	24
Toluen	2663	26
o-Xilen	2659	30
m-Xilen	2660	29
Mesitilenă	2655	34
Clor-benzen	2668	21
Brom-benzen	2669	20
o-Diclor-benzen	2676	13

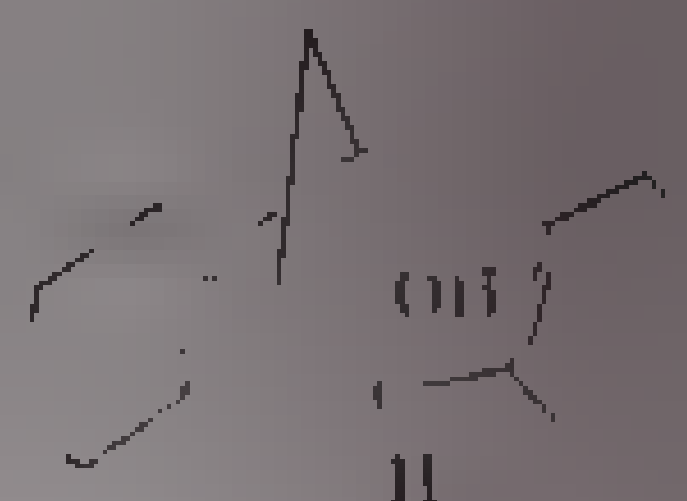
Stereoizomerul *endo* al 2,3,6,7-dibenzobicyclo-[3,2,1]-octa-2,6-dien-1-olului (159 a) are frecvența  $\nu_{\text{OH}}$  cu  $33\text{ cm}^{-1}$  mai joasă decât stereoizomerul *exo* (159 b) datorită interacțiunii grupei  $\text{OH}$  cu inelul benzenic învecinat [14].

Este interesantă demonstrarea formării unei legături de hidrogen intramoleculare cu inelul aromatic al ferocenului [15]:  $\alpha$ -hidroxietil-ferocenul (160), în soluție de  $\text{CCl}_4$ , prezintă o bandă de  $3617\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  neasociat) și o bandă intensă, independentă de concentrație, dar dependentă de temperatură, la  $3571\text{ cm}^{-1}$  (frecvența hidroxilului unit prin legături de hidrogen cu

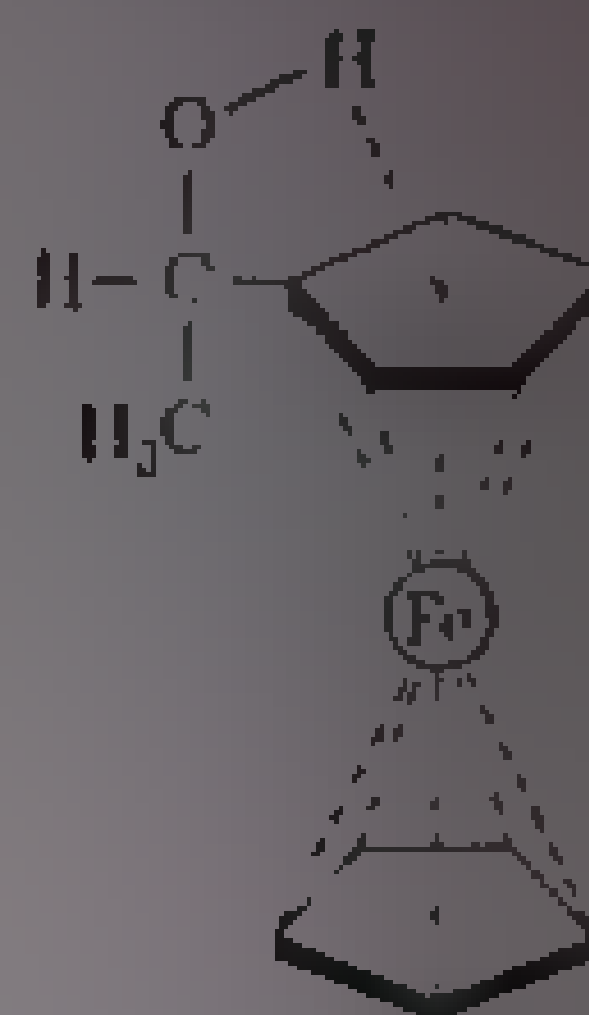
inelul ferocenic) ( $\Delta\nu = 13 \text{ cm}^{-1}$ ). Într-un amestec de 0,1 mol *n*-butanol și ferocen în  $\text{CCl}_4$ , frecvența  $\nu\text{OH}$  asociat este de  $3597 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Analogul aromatic,  $\beta$ -fenil-etanolul,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , absoarbe la  $3630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  neasociat) și  $3601 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  asociat cu inelul benzenic) ( $\Delta\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$ ). Rezultă că inelul ferocenic formează legături de hidrogen mai puternice decât inelul benzenic.



(159a)



(159b)



(160)

1. **Vibrația  $\nu\text{OH}$  în analiza conformațională a ciclanolilor.** La ciclohexanoli și alcooli din clasa triterpenoidelor s-a arătat posibilitatea de a deosebi grupele hidroxil primar, secundar axial și secundar ecuatorial, terțiar axial și terțiar ecuatorial, pe baza absorbției  $\nu\text{OH}$  [16,17]. În derivați ai ciclohexanului, hidroxilul primar din catena hidroxi-metilenică are frecvența cea mai înaltă (în *cis*-2-metil-ciclohexil-metanol, la  $3640 \text{ cm}^{-1}$ , iar în *trans*-2-metil-ciclohexil-metanol, la  $3641 \text{ cm}^{-1}$ ) [18]. Hidroxilul secundar din inelul ciclohexanic (axial sau ecuatorial) are frecvența cuprinsă între  $3622$  și  $3632 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvența cea mai joasă ( $3619 \text{ cm}^{-1}$ ) apare la hidroxilul terțiar (v. tabela III.73). Frecvența grupelor hidroxil axiale este mai înaltă decât a unei grupe hidroxil din poziția ecuatorială [18]. Aceasta s-a explicat prin respingerea între atomii din poziția axială [17] în inelul ciclohexanic, care împiedică vibrația atomilor de hidrogen și oxigen și creează constante de forță a legăturii  $\text{O} \cdots \text{H}$ . La hidroxilii ecuatoriali, mișcările sînt mai libere (fig. III.65).



III.65. Poziția grupelor hidroxil în ciclhexanoli

Diferențele mici dar semnificative existente între frecvențele grupelor hidroxil axiale și ecuoriale au servit la stabilirea conformației substituenților din unii mono- și dialchil-ciclohexanoli în care are loc o competiție între substituenți pentru ocuparea poziției ecuatoriale (*e*) favorizată termodinamic [17, 18].

Într-o serie de *cis*- și *trans*-1,2-dialchil-ciclohexani substituiți în pozițiile 1, 2, 3 sau 4 cu grupe metil, izopropil și *tert*-butil, s-au stabilit limite oscilante  $\nu\text{OH}$  axial la  $3622$ – $3632 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{OH}$  ecuatorial la  $3622$ – $3623 \text{ cm}^{-1}$  [18]; pentru triterpenoide, aceste limite sînt  $3637$ – $3639 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv  $3627$ – $3630 \text{ cm}^{-1}$  [19].

Conformația grupei hidroxil, stabilită pe baza acestor frecvențe este redată în tabela III.73 [18].

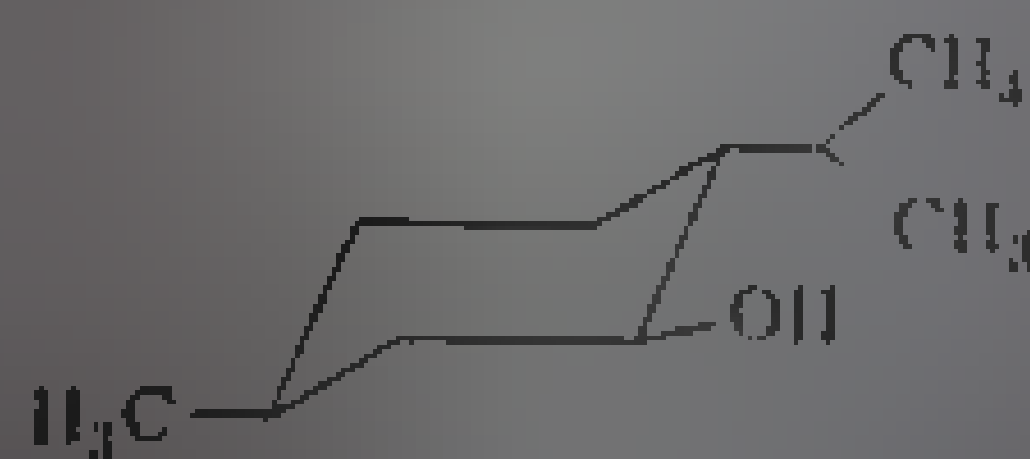
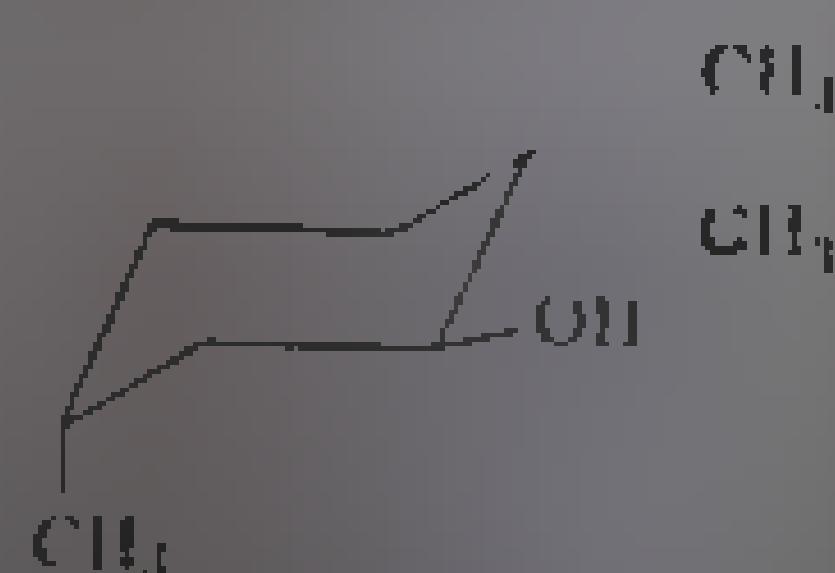
Din tabela III.73 rezulta că la metil-ciclohexanoli, conformația cu grupul hidroxil axial (frecvența  $\nu_{OH}$  3627–3632  $\text{cm}^{-1}$ ) predomină în *cis*-2-metil- și *cis*-1-metil-derivați; stereizomerii *trans*, cu grupa OH în poziție ecuatorială

Tabela III.73

Frecvența  $\nu_{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în alchil-ciclohexanoli

Compusul	$\nu_{OH}$ libe (soluție în $\text{CCl}_4$ ) [16]	$\nu_{OH}$ asociat	Frecvențe în $\text{CS}_2$	
			neasociat	asociat
<i>cis</i> -2-Metil-ciclohexanol	3632		3622	3520
<i>trans</i> -2-Metil-ciclohexanol	3622		3622	3510
<i>cis</i> -3-Metil-ciclohexanol	3632		3622	3520
<i>trans</i> -3-Metil-ciclohexanol	3622		3622	3510
<i>cis</i> -4-Metil-ciclohexanol	3628			
<i>trans</i> -4-Metil-ciclohexanol	3627			
Mentol	3628			
Izomentol	3627			
Neomentol	3632		3622	3510
Neoizomentol	3632		3632	3520
<i>cis</i> -2-Metil-ciclohexil metanol	3610	primar		
<i>trans</i> -2-Metil-ciclohexil metanol	3641	primar		
<i>trans</i> - <i>p</i> -Mentan-4-ol	3619	terțiar		

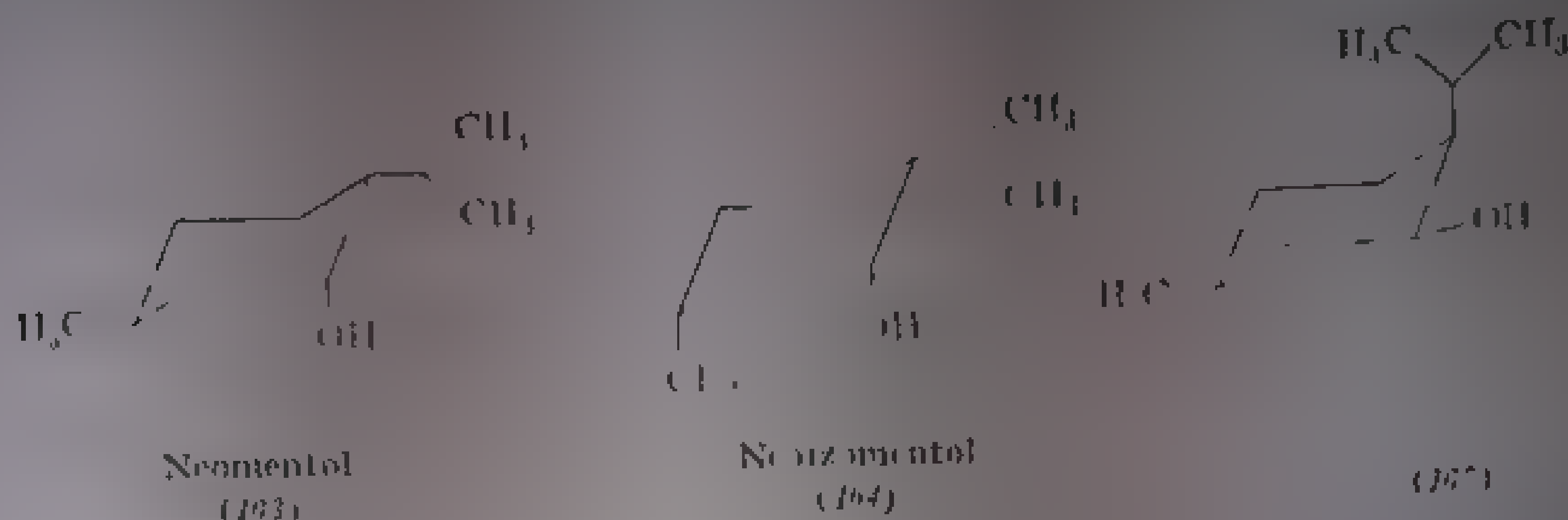
au frecvența între 3622 și 3623  $\text{cm}^{-1}$  [20]. În ultimele două coloane ale tabelului III.73 s-au redat frecvențele observate în soluție de  $\text{CS}_2$  pentru  $\nu_{OH}$  neasociat și asociat [16]; atribuții concordante cu acestea s-au obținut și la o serie de *cis* și *trans*-alchil-2,3 sau 4-ciclohexanoli (alchil=metil, etil, izopropil, *terț*-butil) [16]. Nu se poate stabili însă o regulă generală; de exemplu la *cis*- și *trans*-ciclohexil-ciclohexanol, diferențele de frecvență sînt neînsemnate, iar la decaloli sînt total neconcordante [16]. La dialchil-ciclohexanoli se constată o slabă creștere a frecvenței atribuită rigidizării sistemului prin mărirea numărului de grupe alchil. Pe baza criteriilor stabilite la monoalchil-ciclohexanoli s-a atribuit conformației tri-ecuatoriale a mentolului (161), frecvența de 3628  $\text{cm}^{-1}$  [16–18]. Frecvența din izomentol (3627  $\text{cm}^{-1}$ ) pledează pentru structura (162), în care grupele hidroxil și izopropil sînt orientate ecuatorial iar grupa  $\text{CH}_3$ , axial.

Mentol  
(161)Izomentol  
(162)

În neomentol și neoizomentol concurează pentru ocuparea pozițiilor ecuatoriale, grupele izopropil, metil și hidroxil. În neomentol, absorbția de la 3632  $\text{cm}^{-1}$  indică orientarea axială a grupei hidroxil; în consecință, grupele metil și izopropil vor avea poziții ecuatoriale (163).



În neozomentol se pune problema alegerii uneia dintre cele două conformații (164) și (165) cu grupa izopropil ecuatorială (164) sau cu două grupe ecuatoriale (OH și  $\text{CH}_3$ ) și una (izopropil) axială (165). Absorbția de la



$3632\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  axial) din neozomentol pledează pentru o conformație predominantă (164) [18]. Ulterior s-a stabilit eterogenitatea conformațională a dialchil ciclohexanolilor pe baza unor frecvențe  $\text{C}=\text{O}$  caracteristice atât legăturilor OH axiale cât și celor ecuatoriale [16].

În alcoolii cu inele ciclohexanice din clasă triterpenoidelor, frecvențele vibrațiilor grupei  $\text{O}-\text{H}$  sînt mai înalte decît la compuși monociclici [20]. Pe baza frecvenței  $\nu\text{OH}$  se pot deosebi, și în acest caz, orientările axiale și ecuatoriale ale grupei funcționale (tabelul III.74).

La diferența reprezentanți,  $\Delta\nu\text{OH}$  ( $\nu\text{OH}$  neasociat -  $\nu\text{OH}$  asociat) variază între 100 și  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Intensitatea benzii hidroxilului asociat este mai mică pentru OH axial decît pentru OH ecuatorial; de aici s-a tras concluzia că grupele hidroxil axiale se asociază mai greu decît cele ecuatoriale [16]. Mărimea volumului substituentului din vecinătatea grupei OH reduce posibilitățile de asociere.

Într-un studiu efectuat asupra  $\alpha$ -indanolilor s-a observat că banda hidroxilului asociat apare, în forma racemică, la  $3230\text{ cm}^{-1}$ , iar în enantiomerul dextrogir, la  $3320\text{ cm}^{-1}$ . Fenomenul a fost atribuit unui mod diferit de asociere a celor două tipuri de molecule [21].

#### b. Vibrația de valență $\text{C}-\text{OH}$ .

Absorbția intensă observată în spectrele compușilor hidroxilici între  $1000$  și  $1250\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită unei

vibrații de valență a grupei  $\text{C}-\text{OH}$ . Nu se cunoaște cu exactitate originea vibrației, deoarece participă atât la îndoială, și atomul de hidrogen. De aceea se consideră mai corect notația  $\nu\text{C}-\text{OH}$  decît  $\nu\text{C}=\text{O}$ . Încă din primele lucrări în acest domeniu s-a observat o corespondență între frecvența acestor vibrații și natura grupei hidroxil, arătîndu-se posibilitatea diferențierii alcoolilor pe baza absorbțiilor din regiunea  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  [22-24]. Astfel s-au stabilit frecvențele aproximative ale alcoolilor primari ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ), secundari ( $1100$

Tabelul III.74

Frecvențe  $\nu\text{OH}$  caracteristice în alcoolii din seria triterpenoidelor (soluție în  $\text{CCl}_4$ ) [19,20]

	OH, $\text{cm}^{-1}$
1	3632
2	3632
3	3632
4	3632
5	3632
6	3632
7	3632
8	3632
9	3632
10	3632
11	3632
12	3632
13	3632
14	3632
15	3632
16	3632
17	3632
18	3632
19	3632
20	3632
21	3632
22	3632
23	3632
24	3632
25	3632
26	3632
27	3632
28	3632
29	3632
30	3632
31	3632
32	3632
33	3632
34	3632
35	3632
36	3632
37	3632
38	3632
39	3632
40	3632
41	3632
42	3632
43	3632
44	3632
45	3632
46	3632
47	3632
48	3632
49	3632
50	3632
51	3632
52	3632
53	3632
54	3632
55	3632
56	3632
57	3632
58	3632
59	3632
60	3632
61	3632
62	3632
63	3632
64	3632
65	3632
66	3632
67	3632
68	3632
69	3632
70	3632
71	3632
72	3632
73	3632
74	3632
75	3632
76	3632
77	3632
78	3632
79	3632
80	3632
81	3632
82	3632
83	3632
84	3632
85	3632
86	3632
87	3632
88	3632
89	3632
90	3632
91	3632
92	3632
93	3632
94	3632
95	3632
96	3632
97	3632
98	3632
99	3632
100	3632

$\text{cm}^{-1}$ ) și terțiar ( $1130 \text{ cm}^{-1}$ ). Aceste prize indicative au fost confirmate de o serie de lucrări ulterioare [25, 26] în seria alcoolilor alifatici saturați, cu catene pînă la 12 atomi de carbon.

Studii sistematice mai recente [27], efectuate asupra unor serii de alcool diferiți, arată însă că nu se poate face o deosebire riguroasă între alcoolii treapta de compus marcat prin încautarea benzilor de absorbție caracteristice menționate. Legătura  $\text{C}-\text{O}$  este deosebit de sensibilă la efectele cauzate de efecte de simetrie care conduc la modificări consistente ale intensității și, în consecință, la modificarea poziției benzilor de absorbție. Alături de efectele cauzate de simetrie mai complicate cu cît elementele structurale din seriele de alcoolii saturați  $\text{C}-\text{O}$  și simetria moleculară pot, prin natura lor, să influențeze și poziția benzilor de legătură. S-a arătat astfel că apariția benzii  $\text{C}-\text{O}$  între  $1085$  și  $1120 \text{ cm}^{-1}$  indică prezența unui alcool terțiar saturați alifatic cu o simetrie secundară foarte simetrică. O absorbție între  $1085$  și  $1120 \text{ cm}^{-1}$  indică cu o mare probabilitate unui alcool secundar alifatic saturați, care poate să aparțină și de simetrie în sfîrșit, unui alcool  $\alpha, \beta$ -nesaturat. Dacă lanul apare între  $1085$  și  $1120 \text{ cm}^{-1}$  este vorba, cu mare probabilitate, de un alcool secundar ramificat în poziția  $\alpha$ . O bandă între  $1050$  și  $1085 \text{ cm}^{-1}$  poate proveni de la un alcool secundar nesaturat, de la un alcool primar alifatic cu catenă normală sau de la un alcool secundar ciclic cu inel de cinci sau șase atomi. La aproximativ  $1050 \text{ cm}^{-1}$  absorb alcoolii secundari cu inel de 7 și 8 atomi de carbon [27]. După cum se vede, deosebirile nu sînt riguroase și, pentru determinări de structură, trebuie aduse dovezi și din altă regiune a spectrului, cum și pe alte căi (fizice sau chimice).

1. *Alcooli primari.* În alcoolii primari alifatici saturați (tabela III.75) cu catena normală, frecvența vibrației  $\text{C}-\text{O}$  apare între  $1030$  și  $1075 \text{ cm}^{-1}$ . Ramificarea catenei în poziția  $\alpha$  duce la o scădere a frecvenței cu aproximativ  $15 \text{ cm}^{-1}$  față de frecvența  $\text{C}-\text{OH}$  din alcoolul neramificat. Ramificarea în poziția  $\beta$  nu produce un efect analog [27].

Tabela III.75

## Alcooli primari acetici [27]

Alcool	$\nu_{\text{C}-\text{OH}}, \text{cm}^{-1}$
Metanol	1030
Etanol	1050
n-Propanol	1060
n-Butanol	1075
n-Pentanol	1080
n-Hexanol	1060
n-Heptanol	1060
n-Octanol	1060
2-Metil-butanol 1	1040
3-Metil-butanol 1	1060
2,2-Dimetil-propanol 1	1040

Intensitatea benzii scade cu lungirea catenei (pe măsură ce crește raportul între catena hidrocarbonată și grupa hidroxi).

2. *Alcooli secundari.* În seria omologă a alcoolilor secundari monohidroxici saturați, cu catena normală, s-a atribuit vibrației  $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$  o bandă cu frecvența de  $1100 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . În compuși hidroxici de tipul  $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{R}'$  și  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{R}'$  se constată că lungirea catenei  $\text{R}'$  provoacă o foarte slabă deplasare a benzii spre frecvențe mai înalte. În alcoolii secundari de tip  $\text{R}-\text{CHOH}-\text{R}'$ , frecvența crește puțin odată cu lungirea catenelor  $\text{R}$  și  $\text{R}'$  [27] (tabela III.76).

În seria alcoolilor secundari aciclici saturați, ramificarea în poziția  $\alpha$  duce la scăderea frecvenței  $\nu_{\text{C}-\text{OH}}$  cu aproximativ  $15 \text{ cm}^{-1}$  față de frecvența

Tabela III.76

Frecvența  $\nu_{\text{C—OH}}$  în alcooli secundari aciclici:  $\text{R—CHOH—R'}$  [27]

R	R'	$\nu_{\text{C—OH}}, \text{cm}^{-1}$	R	R'	$\nu_{\text{C—OH}}, \text{cm}^{-1}$
Metil	Metil	1105	Etil	<i>n</i> -Butil	1108
Metil	Etil	1105	Etil	<i>n</i> -Hexil	1111
Metil	<i>n</i> -Propil	1106	<i>n</i> -Propil	<i>n</i> -Propil	1115
Metil	<i>n</i> -Butil	1106	<i>n</i> -Propil	<i>n</i> -Butil	1116
Metil	<i>n</i> -Hexil	1109	<i>n</i> -Propil	<i>n</i> -Hexil	1118
Metil	<i>n</i> -Nonil	1111	<i>n</i> -Butil	<i>n</i> -Butil	1115
Etil	Etil	1106	<i>n</i> -Pentil	<i>n</i> -Pentil	1119

din izomerul liniar. Lungimea catenei ramificate nu are o influență evidentă asupra acestei vibrații. Ramificarea la ambii atomi de carbon din poziția  $\alpha$  pare să aibă un efect invers (v. tabela III.77).

Tabela III.77

Frecvențe  $\nu_{\text{C—OH}}$  în alcooli secundari aciclici ramificați:  $\text{R—CHOH—R'}$  [27]

R	R'	$\nu_{\text{C—OH}}, \text{cm}^{-1}$
Metil	<i>i</i> -Propil	1090
Metil	<i>i</i> -Butil	1109
Metil	<i>tert</i> -Butil	1093
Metil	<i>i</i> -Hexil	1110
<i>i</i> -Propil	<i>i</i> -Propil	1098
<i>i</i> -Butil	<i>i</i> -Butil	1126
<i>tert</i> -Butil	<i>tert</i> -Butil	1163

Tabela III.78

Frecvențe  $\nu_{\text{C—OH}}$  în alcooli secundari ciclici (ciclanoli) [27]

Alcoolul	$\nu_{\text{C—OH}}, \text{cm}^{-1}$
Ciclopropanol	1205
Ciclobutanol	1090
Ciclopentanol	1067
Ciclohexanol	1061
(—)-Mentol	1039
Cicloheptanol	1025
Ciclooctanol	1017

3. *Alcoolii secundari ciclici.* Cum rezultă din tabela III.78, alcoolii secundari ciclici prezintă absorbția  $\nu_{\text{C—OH}}$  deplasată cu 10–85  $\text{cm}^{-1}$  spre frecvențe mai joase față de valoarea normală aciclică (1110  $\text{cm}^{-1}$ ). După acest criteriu, ciclopropanolul (1205  $\text{cm}^{-1}$ ) are o comportare neobișnuită, iar ciclobutanolul (1090  $\text{cm}^{-1}$ ), aproape normal, dar purtând o notă de îndoială, întrucât, comparativ cu alcoolii aciclici, are o frecvență de 1067  $\text{cm}^{-1}$  din ciclopentanol și 1061 în ciclohexanol. Astfel, în aceste cicluri, deplasarea spre frecvențe mai înalte în unele cazuri este mai mică decât în altele (1090  $\text{cm}^{-1}$  în ciclobutan, 1205  $\text{cm}^{-1}$  în ciclopropan); frecvența scade în ciclurile mai mari (1025  $\text{cm}^{-1}$  în cicloheptan și 1017  $\text{cm}^{-1}$  în ciclooctan) și tinde spre valoarea normală la inelul de opt atomi. Frecvența  $\nu_{\text{C—OH}}$  în ciclurile mici este în concordanță cu frecvențele legăturilor în astfel de inele (v. Cicloalcani). Ea se datorește, în primul rând, caracterului covalent al legăturii în componentă a legăturilor  $\text{C—O}$  din ciclurile mici. În cazul limită al legăturilor din inelul ciclopropanol, deplasarea frecvenței ajunge pînă la 1205  $\text{cm}^{-1}$ , valoarea calculată pentru alcoolul vinilic, ipotetic, cu grupa hidroxil legată de un atom de carbon cu hibridizare  $sp^2$  ( $\text{C=CH—OH}$ ).

În compuși cu inel ciclohexanic, frecvența vibrației  $\nu_{\text{C—OH}}$  variază cu orientarea axială sau ecuatorială a grupe hidroxil. Studiul acestei regiuni a adus o importantă contribuție în lucrări de analiză conformațională (v. mai departe analiza conformațională a ciclanolilor).

4. *Alcooli terfiari.* În alcooli terfiari alifatici cu catene liniare pînă la 17 atomi de carbon s-a atribuit, vidu [1, 26],  $\nu_{\text{C-OH}}$  o bandă cu frecvență de  $1110 \text{ cm}^{-1}$  [23]. Frecvența scade în măsură ce structura moleculară [27] (tabela III.79). De exemplu *terf-butanolul* absorbă la  $1265 \text{ cm}^{-1}$ . Rămînd încă cateacilor în poziția  $\alpha$  provoacă o plasare mică spre a cee cu mai joase. Același efect s-a observat și la alcoolii terfiari alifatici terfiiciți la  $\alpha$  (tabela III.79). Alcoolii terfiari cu catene ramificate pot fi totuși considerați ca fiind vibrațiile de întindere ale  $\text{C-O}$  și  $\text{C-C}$ , cu propriile lor frecvențe caracteristice.

Tabela III.79

Frecvențe  $\nu_{\text{C-OH}}$  în alcooli terfiari:  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C-OH}$  [2]

$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_3$	$\nu_{\text{C-OH}}$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	1100
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1110
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1110
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1110
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	1020

Este de remarcant faptul că trifenil- și triacetilfenolul au frecvențe aproximativ aceeași frecvență ca difenilcarbonatul.

5. *Alcooli nesaturați și aromatici.* Alcoolii secundari de tipul  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{R}'$  în care  $\text{R}'$  este un rest fenil, *2-naftil* sau un radical nesaturat cu dublă legătură  $\text{C=C}$ , au frecvențe cu  $30-50 \text{ cm}^{-1}$  mai joase decît ale alcoolilor secundari alifatici cu structură similară [27] (tabela III.80). O deplasare în același sens provoacă și inelul ciclopropanic. În seria alcoolilor cu formula generală  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{R}'$ , în care  $\text{R}'$  este un rest alchil (metil, izopropil, *terf-butil*, ciclohexil) măsurarea frecvenței este de  $85-100 \text{ cm}^{-1}$ . Aceeași scădere pronunțată ( $90 \text{ cm}^{-1}$ ) o provoacă și două grupe fenil sau tolil.

Tabela III.80

Frecvențe  $\nu_{\text{C-OH}}$  în alcooli nesaturați și aromatici:  $\text{R-CHOH-R}'$  [27]

$\text{R}$	$\text{R}'$	$\nu_{\text{C-OH}}, \text{cm}^{-1}$	$\text{R}$	$\text{R}'$	$\nu_{\text{C-OH}}, \text{cm}^{-1}$
Metil	Fenil	1073	Fenil	<i>i</i> -Propil	1020
Metil	Ciclopropil	1076	Fenil	<i>terf</i> -Butil	1000
Butil	Vanil	1060	Fenil	Fenil	1014
Fenil	Fenil	1033	Fenil	<i>p</i> -Tolil	1012

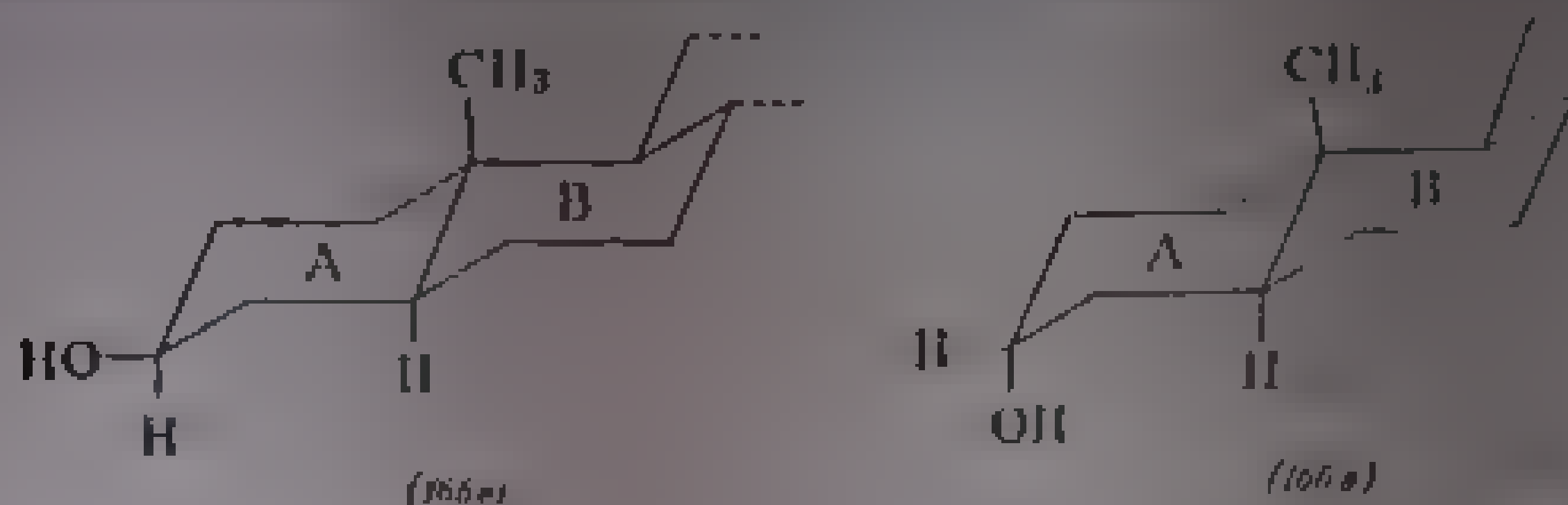
Nesaturarea în poziția  $\alpha$  față de grupa hidroxil provoacă, deci, o scădere mare de frecvență care face ca banda  $\nu_{\text{C-OH}}$  să coboare în regiunea de absorbție a alcoolilor primari.

Spre deosebire de seria alifatică, diferențele de frecvență între alcooli aromatici primari, secundari și terfiari sînt mai mici:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$
$1010 \text{ cm}^{-1}$	$1014 \text{ cm}^{-1}$	$1009 \text{ cm}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
$1015 \text{ cm}^{-1}$	$1105 \text{ cm}^{-1}$	$1205 \text{ cm}^{-1}$

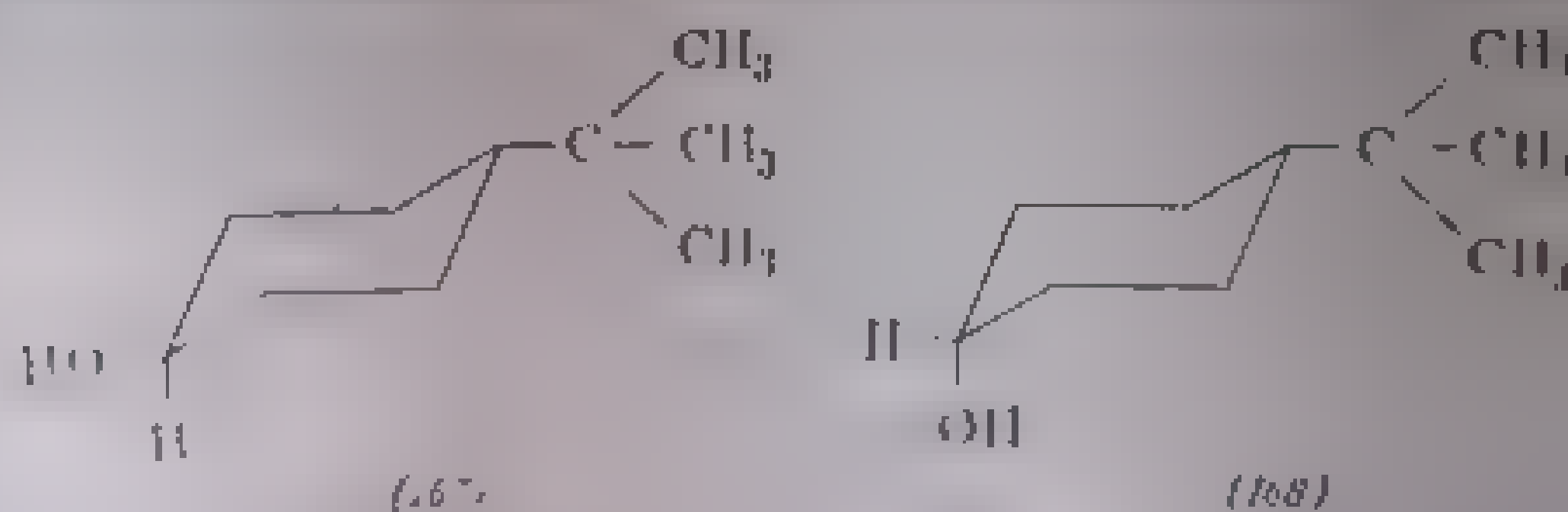
6. *Vibrația  $\nu_{\text{C-OH}}$  în analiza conformațională a ciclanolilor.* La studiul infra-roșu al unor 3-hidroxi-steroidi s-a observat dependența frecvenței vibrației  $\text{C-OH}$  de conformația grupe hidroxil din poziția  $\text{C}_3$  a scheletului steroidic [28].

În compușii cu grupe hidroxil în poziții ecuatoriale (166 *c*), frecvența legăturii C—O este mai înaltă decât la izomerii cu grupa OH axială (166 *a*). Astfel în 3-hidroxi-sterone cu inelele A/B *trans* și hidroxilul 3 $\beta$  ecuatorial, frecvența  $\nu$ C—OH este cuprinsă între 1037 și 1040  $\text{cm}^{-1}$ , iar în compușii cu inelele A/B *trans* și hidroxilul 3 $\alpha$  axial, frecvența este de 996–1002  $\text{cm}^{-1}$  [28]. Rezultate similare au fost observate și la alte 2,3 sau 4-hidroxi-sterone [29, 30].



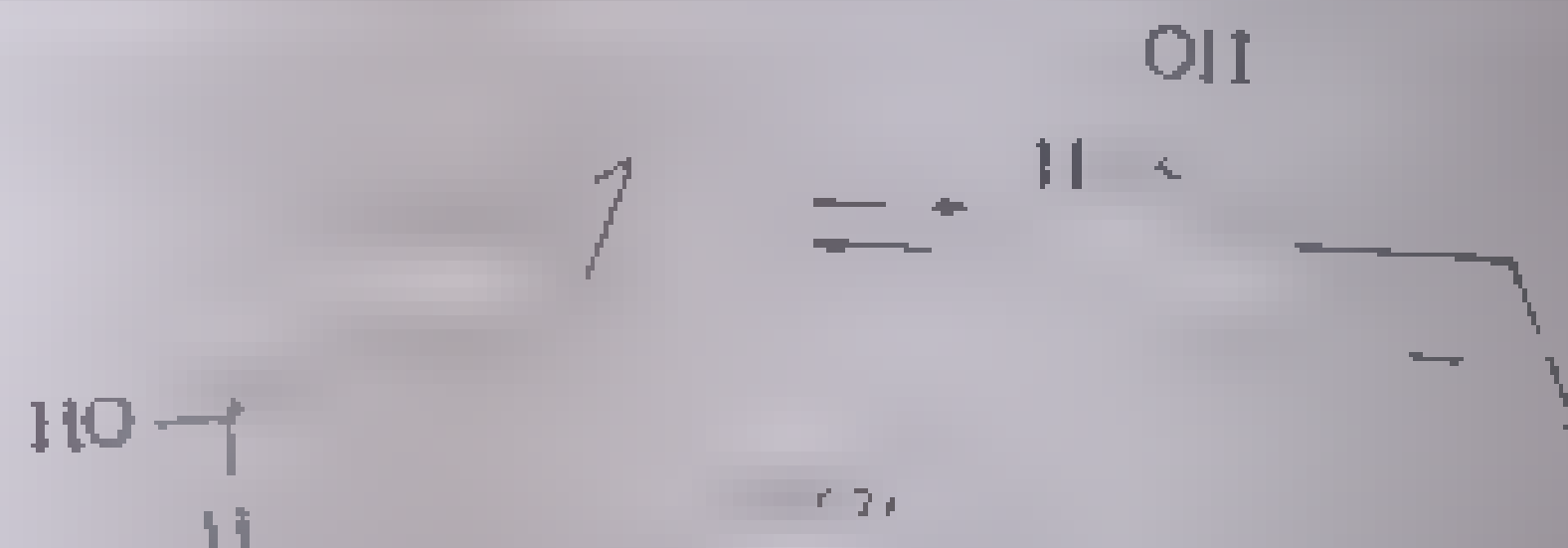
La triterpenoide, frecvența legăturii C—OH axial de 1063–1069  $\text{cm}^{-1}$  este mai mare decât frecvența legăturii orientate ecuatorial (1025–1040  $\text{cm}^{-1}$ ) [19]. De aceea, la utilizarea acestor frecvențe în determinări de structură trebuie să se țină seamă de această inversare.

Utilizarea vibrației  $\nu$ C—OH a fost extinsă la analiza conformațională a ciclanolilor simpli, cu inele de diferite mărimi. Pentru alcoolii cu schelet ciclohexanic s-au luat ca etalon cei doi stereoizomeri ai 1-*tert*-butil-ciclohexanolului, în care grupa *tert*-butil provoacă o rigidizare suficientă a ciclului pentru a stabili o singură conformație [31, 32]. În forma *trans* (167) cei doi substituenți sînt *ecuatoriali*; în forma *cis* (168), grupa *tert*-butil este orientată *ecuatorial*, iar grupa OH ocupă o poziție *axială* [33]:



*cis*-1-*tert*-butil-ciclohexanolul absorbe la 955  $\text{cm}^{-1}$ , iar *trans*-1-*tert*-butil-ciclohexanolul la 1069  $\text{cm}^{-1}$ , valoarea fiind intensificată de absorbția de la 1069  $\text{cm}^{-1}$ .

Din ciclohexanol (169) cu aceea de la 1042  $\text{cm}^{-1}$  din izomerul *trans* al 1-*tert*-butil-ciclohexanolului, se poate deduce că ciclohexanolul există în proporția 1:1 din punct de vedere al conformației [33] (vezi. III.06).



Pe baza frecvenței vibrațiilor  $\nu$ C—OH din regiunea 940–1070  $\text{cm}^{-1}$  s-au atribuit frecvențele conformațiilor *axiale*, respectiv *ecuatoriale* ale substituenților dintr-o serie de alchil- și dialchil-ciclohexanoli și anume  $\alpha$  și  $\beta$ -decanoli [16]. Frecvențele citorva reprezentanți caracteristici ai *cis* și *trans*-2,3

an 1-alcil-ciclohexanolilor în care grupul alchil este metil, etil, izopropil sau *terf*-butil, sînt redată în tabelul III.81.

Pe baza frecvențelor indicate în tabelă rezultă că monoalchil-derivații sînt unitari din punct de vedere conformațional. În izomerii *trans* 2-alcil,

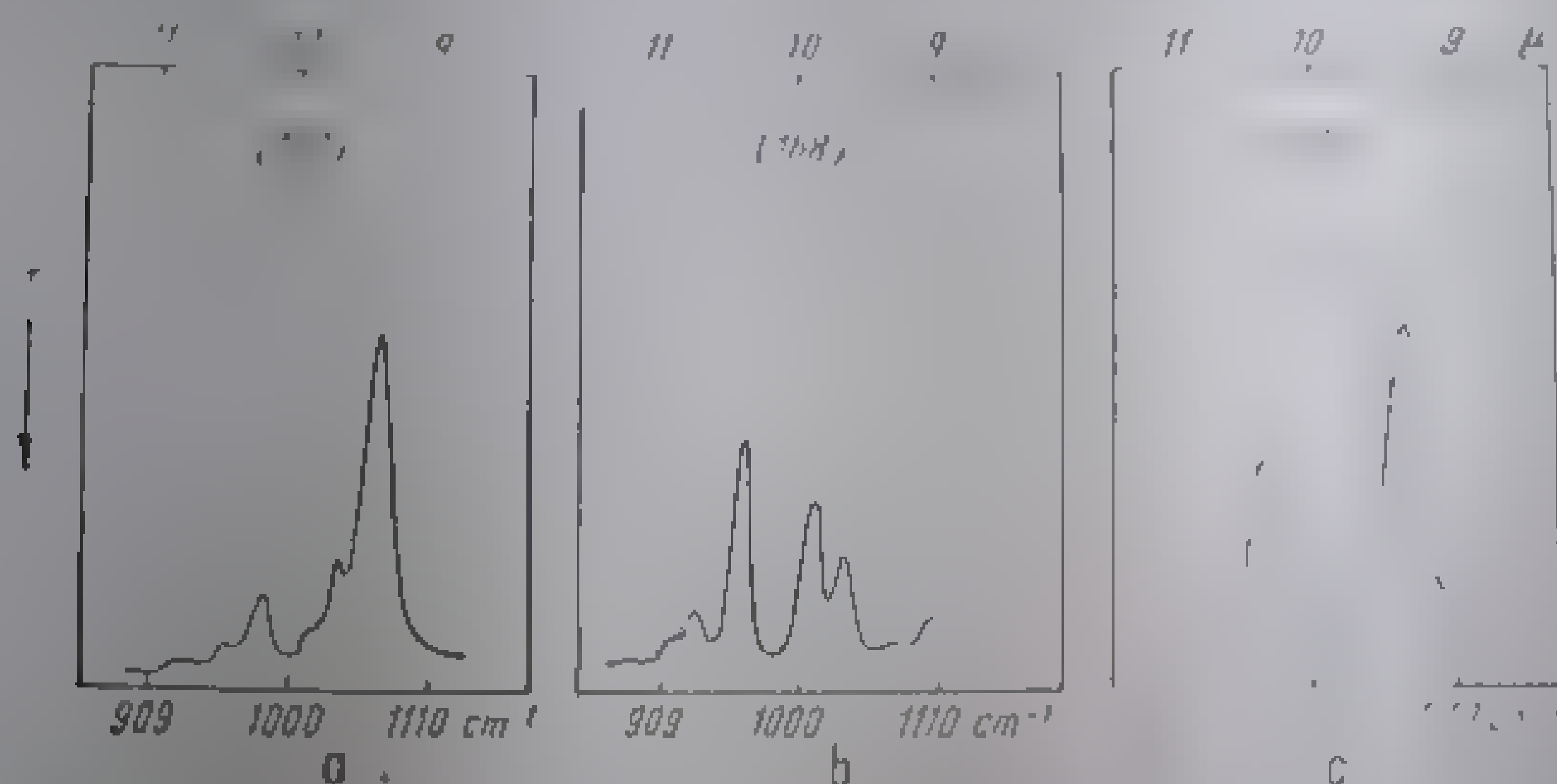


Fig. III.80. Vibrațiile de valență ale legăturilor C—OH axiale și ecuatoriale în ciclohexanoli.

a — *trans*-4-*terf*-butil-ciclohexanol (OH ecuatorial); b — *cis*-4-*terf*-butil-ciclohexanol (OH axial); c — ciclohexanol.

Tabela III.81

Frecvențe  $\nu_{\text{C—OH}}$  (cm<sup>-1</sup>) în ciclohexanoli monosubstituiți [16]

Substituenții	Ecuatorial		Axial	
	$\nu_{\text{C—OH}}$		$\nu_{\text{C—OH}}$	
	Banda primară	Banda secundară	Banda primară	Banda secundară
<i>cis</i> 2-Metil	1015	996	975	1025
<i>trans</i> 2-Metil	1012	981	—	1014
<i>cis</i> 3-Metil	1018	972	—	—
<i>trans</i> 3-Metil	1019	—	994	1032
<i>cis</i> 2-Etil	—	—	944	1023
<i>trans</i> 2-Etil	1014	987	965	—
<i>cis</i> 2-Izopropil	—	—	908	1000
<i>trans</i> 2-Izopropil	1017	995	—	—
<i>cis</i> 3-Izopropil	1015	980	—	—
<i>trans</i> 3-Izopropil	—	—	977	1015
<i>cis</i> 2-Ciclohexil	—	—	967	992
<i>trans</i> 2-Ciclohexil	1011	985	—	—
<i>cis</i> 4- <i>terf</i> -Butil	—	—	959	1012
<i>trans</i> 4- <i>terf</i> -Butil	1060	980	—	—

\* Acoperit.





xanol [33]). În izomerul *endo*, înelul de patru atomi în practica interconversiei, grupelor hidroxil *pseudosaxiale*, *pseudoequatoriale*, în timp ce în *exo*-ciclohexanol, în care inelul de patru atomi nu influențează grup. OH, se poate observa diferențial normal între conformațiile ecuatoriale și axiale normale.

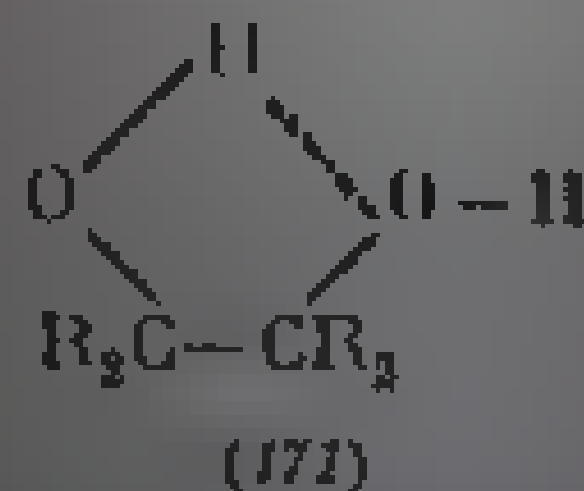
c. **Vibrația de deformare O—H.** Vibrația de deformare a legăturii O—H este nesigură [23]; domeniul de absorbție este cuprins între 1300 și 1450  $\text{cm}^{-1}$ . În metanol, în fază de vapori, banda poate fi identificată [35]; în etanol, la 1393  $\text{cm}^{-1}$ , iar în propanol, la 1391  $\text{cm}^{-1}$ . În cazul apariției a pareia grupelor OH la legături de hidrogen, nu există valoare exactă. Astfel, banda de la 1340  $\text{cm}^{-1}$ , din metanolul în fază de vapori, este asociată și este înlocuită cu o bandă largă, la 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Valoarea este aceeași și la ceilalți alcooli. În structuri mai complexe, banda nu poate fi ușor identificată.

## 2. Alcoolii di- și polihidroxilici

Dioli și poliooli, cu grupule hidroxil, s-au arătat că pot forma în soluție, formează legături de hidrogen intramoleculare și la concentrații mici de hidrogen intermoleculare descrise mai sus. Spre deosebire de alcoolii monohidroxilici, legăturile intermoleculare a căror formare complică, de multe ori, determinarea frecvențelor grupelor hidroxil, legăturile de hidrogen intramoleculare constituie elemente importante în elucidarea unor probleme de structură.

Cele două tipuri de legături de hidrogen se deosebesc ușor în spectrul infraroșu. După cum s-a arătat la alcoolii monohidroxilici, frecvențele legăturilor de hidrogen intermoleculare sînt dependente de concentrație; prin diluarea soluției, intensitatea benzii scade pînă la dispariția totală. Legăturile de hidrogen intramoleculare sînt independente de concentrație; benzile de absorbție corespunzătoare persistă și la diluții mari. În general, legăturile de hidrogen intermoleculare dau benzi late (din cauzele arătate înainte), în timp ce benzile legăturilor de hidrogen intramoleculare sînt ascuțite, bine conturate. Diferențele între  $\nu\text{OH}$  neasociat și  $\nu\text{OH}$  asociat ( $\Delta\nu$ ) sînt mai mici decît în cazul legăturilor intermoleculare.

Legăturile de hidrogen intramoleculare pot fi puse în evidență la determinarea spectrelor compușilor dihidroxilici și polihidroxilici, în soluții diluate (sub 0,005 m) de tetraclozură de carbon, în care nu se mai formează legături de hidrogen intermoleculare. În aceste condiții s-a observat că o serie de dioli ciclici și aciclici au două benzi, iar alții au o singură bandă în regiunea vibrației de valență a grupelor hidroxil [37].



Banda cu frecvență mai înaltă, cuprinsă între 3630 și 3644  $\text{cm}^{-1}$  în seria diolilor aciclici și 3619—3636  $\text{cm}^{-1}$  la diolii ciclici, este atribuită vibrației de valență a legăturii O—H neasociat [tipărită cu caractere aldine în formula (171)].

Cea de-a doua bandă se atribuie grupei hidroxil, al cărei atom de hidrogen participă la formarea legăturii intramoleculare. Frecvența acestei benzi este variabilă. Diferența  $\Delta\nu$  ( $\nu_{\text{OH neasociat}} - \nu_{\text{OH asociat}}$ ) constituie o măsură fină a distanței între cele două grupe hidroxil de care depinde formarea legăturii de hidrogen intramoleculare [37]; din valoarea  $\Delta\nu$  se poate aprecia constanta de forță a legăturii  $\text{OH}\cdots\text{O}$  ( $\Delta\nu$  este cu atât mai mare cu cât distanța  $\text{OH}\cdots\text{O}$  este mai mică, deci cu cât legătura de hidrogen este mai puternică) [38, 39].

a. **Dioli aciclici.** Spectrul etilen-glicolului în soluție diluată de tetraclorură de carbon prezintă două benzi  $\nu_{\text{OH}}$ , la 3644 și 3612  $\text{cm}^{-1}$  [37]. Prima bandă corespunde vibrației de valență  $\text{O}-\text{H}$  a grupei hidroxil, neimplicate în legătură de hidrogen, iar a doua, vibrației de valență a hidroxilului care participă la legătura de hidrogen  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Diferența (în  $\text{cm}^{-1}$ ) între  $\nu_{\text{OH neasociat}}$  și  $\nu_{\text{OH asociat}}$  este, în acest caz, de 32  $\text{cm}^{-1}$ . În general,  $\Delta\nu$  variază în limite largi în funcție de poziția reciprocă a celor două grupe hidroxil. În seria diolilor aciclici  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ , cu  $n = 2, 3, \dots, 7$  grupe  $\text{CH}_2$ ,  $\Delta\nu$  variază între 32  $\text{cm}^{-1}$  (la 1,2-etandiol) și 156  $\text{cm}^{-1}$  (la 1,4-butandiol) [37] (tabela III.83).

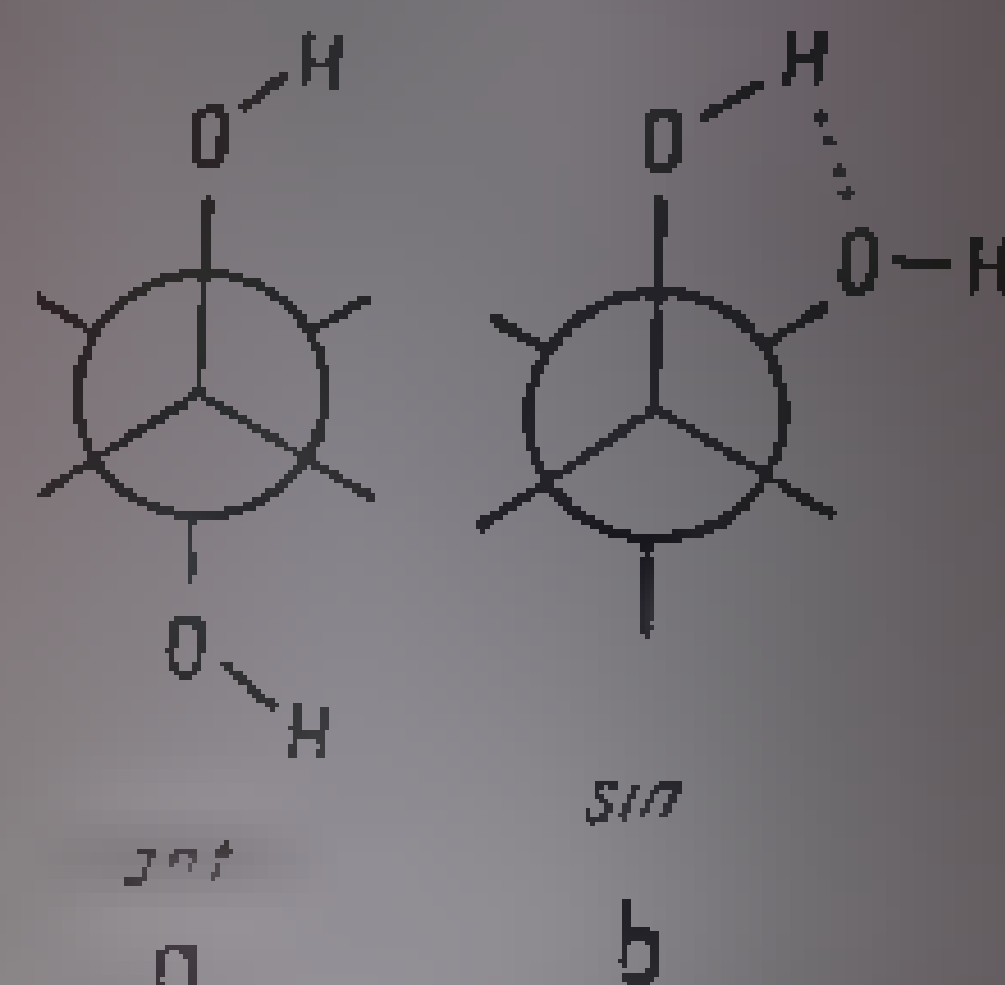


Tabela III.83

Frecvența  $\nu_{\text{OH}}$  în dioli aciclici [37]

$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$	$\nu_{\text{OH}}$ neasociat	$\nu_{\text{OH}}$ asociat	$\Delta\nu$	
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	3644	3612	32	Fig. III.67. Conformațiile intercalate ale etilen-glicolului: a — OH neasociat; b — OH asociat.
$\text{HO}(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	3634	3558	78	
$\text{HO}(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	3634	3478	156	
$\text{HO}(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$	3639	—	—	
$\text{HO}(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	3627	3480	147	

Deci, dintre cele două conformații posibile ale etilen-glicolului (fig. III.67), conformația *syn* permite ca cele două grupe hidroxil să poată forma o legătură de hidrogen intramolecular.

În spectru apare banda intensă a legăturii de hidrogen intramolecular, care corespunde conformației *syn*-intercalat, energia sa fiind sensibil de energie (5 kcal/mol) provocat de interacțiunea dintre cele două grupe hidroxil [40]. Valoarea mică a deplasării ( $\Delta\nu = 32 \text{ cm}^{-1}$ ) indică o legătură de hidrogen slabă. Ea crește la 1,4-butandiol (156  $\text{cm}^{-1}$ ) în a cărei moleculă apropierea spațială între grupele OH de la marginile catenei favorizează legătura de hidrogen.

Valoarea energiei de legăturii de hidrogen în determinarea distanței dintre grupele OH este utilizată adesea în serie de glicoli de tipul  $\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , *meso* și *racemice*  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{R}$  și  $\text{R}_2\text{COH}-\text{COH}\text{R}_2$ , în care R reprezintă un grup alchil sau aril [41] (tabela III.84).

În glicolul cu formula  $\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{OH}$ , banda de la 3640  $\text{cm}^{-1}$  corespunde grupei de alcool primar, iar cea de la 3620  $\text{cm}^{-1}$ , hidroxilului

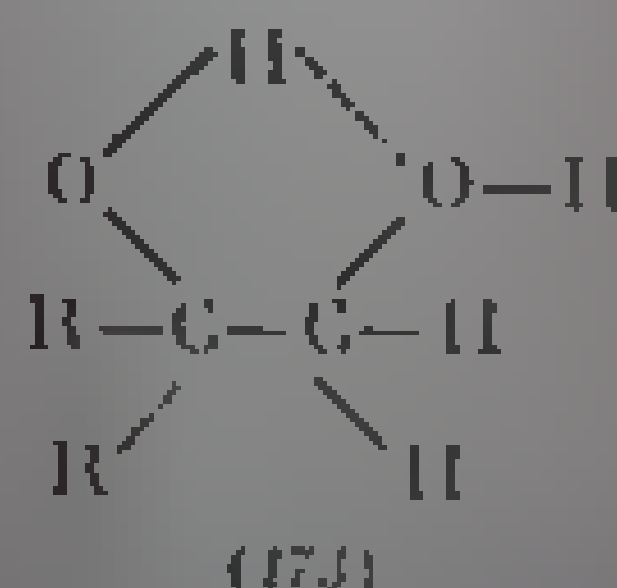
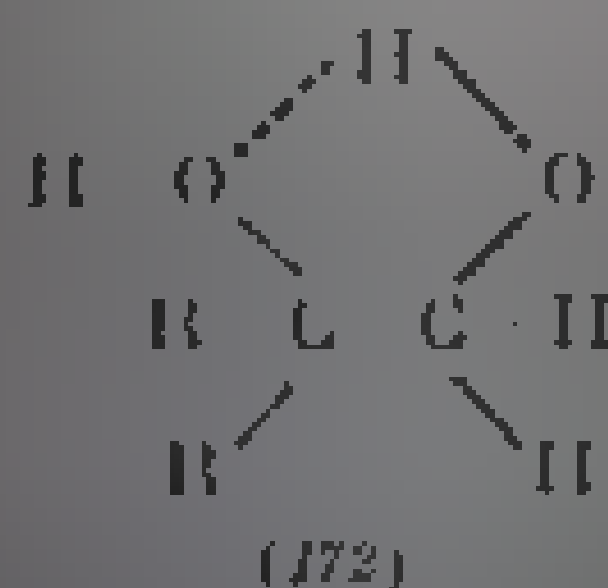
terțiar neasociat, hidroxilului asociat în corespundență cu frecvențele din jurul a 3585  $\text{cm}^{-1}$ . Prezența în spectru a trei benzi  $\nu\text{OH}$  arată că la compuşii cu  $R = \text{metil, etil și izopropil}$ , există două conformații în echilibru. În conformația (172), hidroxilul primar formează legătura de hidrogen cu grupa OH

Tabela III.81

Frecvențe  $\nu\text{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) neasociat și asociat

$\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}_2\text{OH}$		$\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}(\text{OH})\text{R}$		
R	$\nu\text{OH}$ neasociat	$\nu\text{OH}$ asociat	$\nu\text{OH}$ asociat	$\nu\text{OH}$ asociat
$\text{CH}_3$	3633	3574	16	
$\text{C}_2\text{H}_5$	3632	3569	62	
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3635	3568	96	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3633	3562	170	
$\text{R}_2\text{COH}-\text{CH}(\text{OH})_2$				
$\text{CH}_3$	<i>meso</i>	3633	3574	16
	<i>racemic</i>	3632	3569	62
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<i>meso</i>	3635	3568	96
	<i>racemic</i>	3633	3562	170
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<i>meso</i>	3636	3561	170
	<i>racemic</i>	3637	3560	170
$\text{R}_2\text{COH}-\text{COHR}_2$				
$\text{CH}_3$		3620	3574	16
$\text{C}_2\text{H}_5$		3622	3560	62
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		3631	3535	96
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$		3630	3460	170

terțiar, iar în conformația (173), invers, hidrogenul hidroxilului terțiar participă la stabilirea legăturii. În dioli cu grupa izopropil, intensitatea foarte mică a benzii  $\nu\text{OH}$  terțiar indică existența formei (173) în proporție foarte mică. Cu cât volumul grupei R este mai mare, cu atât grupa OH terțiar adoptă o



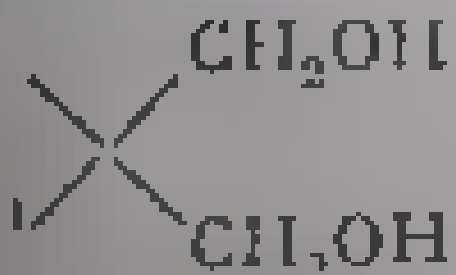
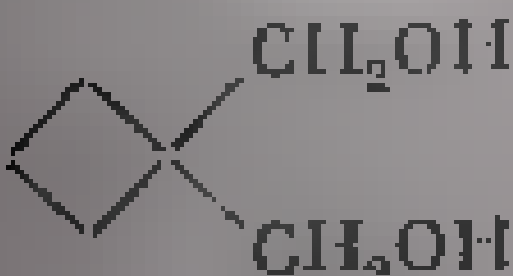
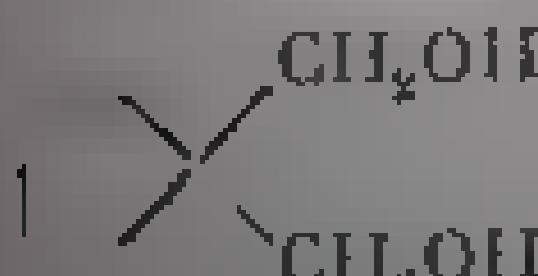
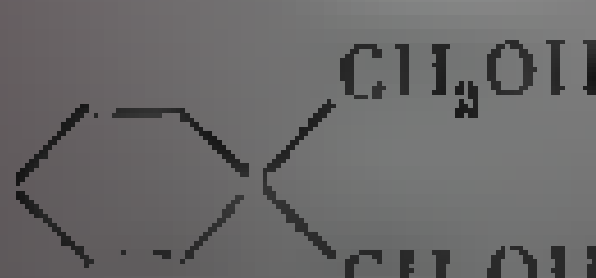
conformație mai degajată față de grupele alchil, îndreptându-și hidrogenul spre oxigenul grupei hidroxil primar; această orientare favorizează structura (173).

În seria racemică a glicolilor 1,2-disubstituiți  $\text{RCH(OH)-CH(OH)R}$ , toți compuşii există în conformația care aduce grupele OH în poziția *cis* una față de alta (grupa R în *anti*) (fig. III.68). Spectrul are două benzi:  $\nu\text{OH}$  neasociat și  $\nu\text{OH}$  asociat (tabela III.81).



Efectul substituenților în 1,4-diole este complet diferit de cel din dioli cu hidroxili în pozițiile 1,2 [14]. Interacțiunea între cele două grupe OH din pozițiile 1,4 este favorizată: la 1,4-butanol, diferența între  $\nu_{OH}$  asociat (3636  $\text{cm}^{-1}$ ) și  $\nu_{OH}$  asociat (3477  $\text{cm}^{-1}$ ) este de 159  $\text{cm}^{-1}$  (fig. III.69). Trebuie să se remarce că, spre deosebire de 1,2-diole (v. tab. III.81), în izomerii *meso* deplasarea ( $\Delta\nu$ ) este negativă de 170  $\text{cm}^{-1}$  în cazul 1,4-butan-1,4-diolului. La compușii ciclici, comportarea este similară. La 1,4-ciclohexanedioli (1,4-diole),  $\Delta\nu$  este negativă la izomerii *trans* de 170  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce comportarea este inversă față de 1,2-dihidroxicicloalcani [16] (v. tab. III.82).

Valoriile diferenței  $\Delta\nu_{OH}$  în  $RR'C(CH_2OH)_2$

R'	R	$\Delta\nu_{OH}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
H	H	80
H	Alchil primar	82
H	Alchil secundar	84
H	Alchil terțiar	85
CH <sub>3</sub>	Alchil primar	88
CH <sub>3</sub>	Alchil secundar	89
CH <sub>3</sub>	Alchil terțiar	90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Alchil primar	89
		88
		85
		88
		89

<sup>1</sup> Drept comparație s-au luat  $\nu_{OH}$  neasociați cu frecvențe de 3637–3640  $\text{cm}^{-1}$ .

Mărirea volumului substituentului în 1,4-diole 2,3-disubstituiți duce la creșterea valorii  $\Delta\nu$ , ca și în seria 1,2-diolelor [14]. 2,2,3,3-Tetraetil-butan-1,4-diolul are  $\Delta\nu$  maxim de 196  $\text{cm}^{-1}$ , comparabil cu 1,1,2,2-tetra-*terț*-butil-etan-1,2-diolul ( $\Delta\nu$  170  $\text{cm}^{-1}$ ). Tăria legăturii de hidrogen, exprimată în valoarea diferenței  $\Delta\nu_{OH}$ , prezintă un mijloc eficient pentru stabilirea conformației și în acest caz (tabelele III.86 și III.87).

În seria cicloalchenelor situația este puțin diferită; 1,2-dimetanol-ciclobutena-3 (inel planar) și 1,2-dimetanol-bicicloheptena (sistem rigid), nu diferă


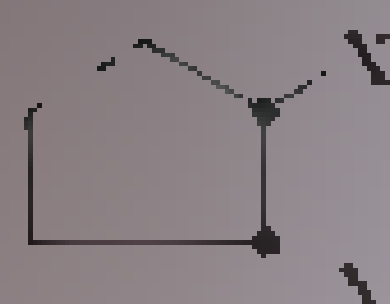
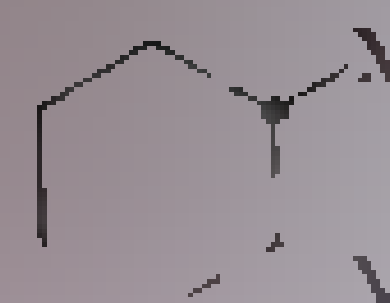
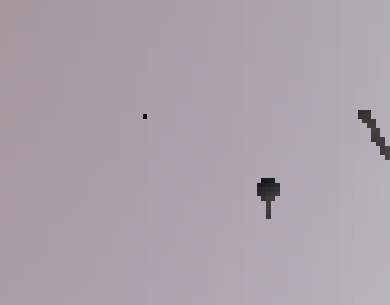


de analogii saturați. La inelul de şase atomi însă variația este inversă. În seria saturată  $\Delta\nu$  este mai mic la izomerul *cis* decât la *trans*.

În seria nesaturată (de exemplu 1-ciclohexen-1,2-dimetanol),  $\Delta\nu$  *cis* este mai mare decât  $\Delta\nu$  *trans*.

Tabela III,86

Valorile  $\Delta\nu_{OH}$  la 1,2- și 1,4-cicloalcan-diol

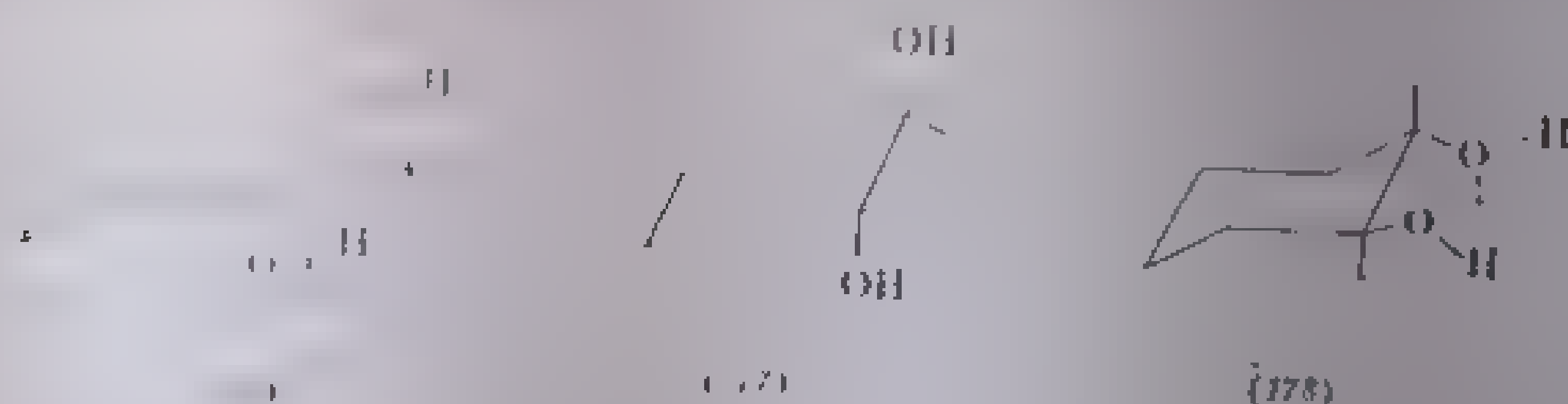
Compusul	X = OH (1,2-diol)	X = CH <sub>2</sub> OH (1,4-diol)
 <i>trans</i>	0	159
 <i>cis</i>	61	131
 <i>trans</i>	33	131
 <i>cis</i>	38	144

b. **Dioli ciclici, cicloalcan-diol.** Utilizarea vibrației  $\nu_{OH}$  este deosebit de eficace la stabilirea conformației cicloalcan-diolilor stereoizomeri. În tabela III.88 sînt redată frecvențele  $\nu_{OH}$  observate la o serie de 1,2-diol cu inel de 5 și 6 atomi de carbon.

În *cis*-1,2-ciclohexandio (forma scaun), una dintre cele două grupe OH ocupă o poziție axială (*a*), iar cealaltă este orientată ecuatorial (*e*) (176). În stereoizomerul *trans* există posibilitatea ca ambele grupe să fie axiale (*a,a*) (177) sau ecuatoriale (*e,e*) (178) [45].

Dacă se utilizează în calcul valorile normale pentru distanțe interatomice și unghiuri (C—C: 1,51 Å, C—O: 1,42 Å, O—H: 0,96 Å și  $\angle CCO: 109^{\circ}28'$ ,

$\angle COH = 109^{\circ}$ ), atunci pentru *cis*-1,2-ciclohexandiol distanța —O—H...O— este de 2,51 Å (vezi tabela III.70) aparând benzii  $\nu_{OH}$  neasociat la 3626  $\text{cm}^{-1}$  și asociat la 3665  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 39 \text{ cm}^{-1}$ ).



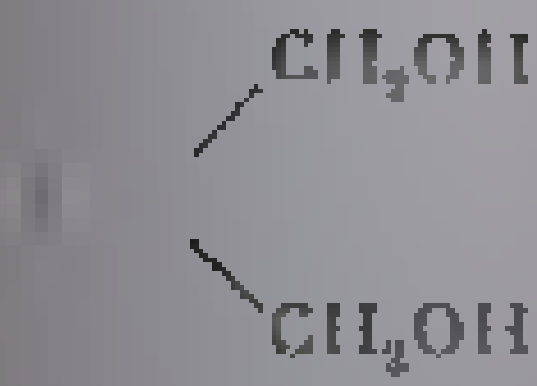
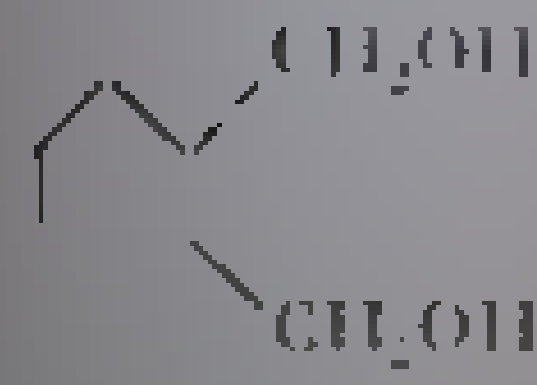
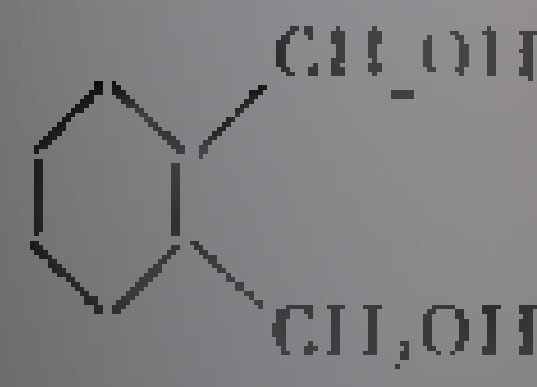
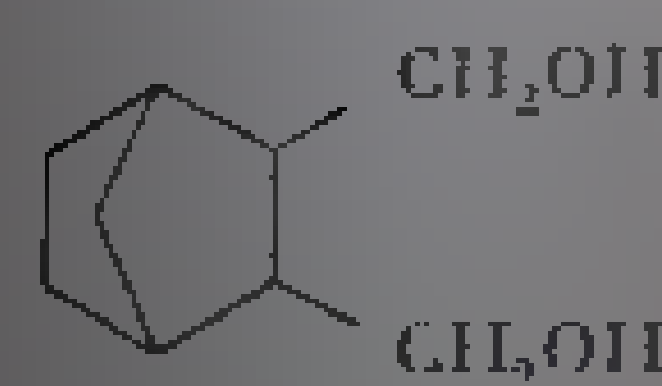
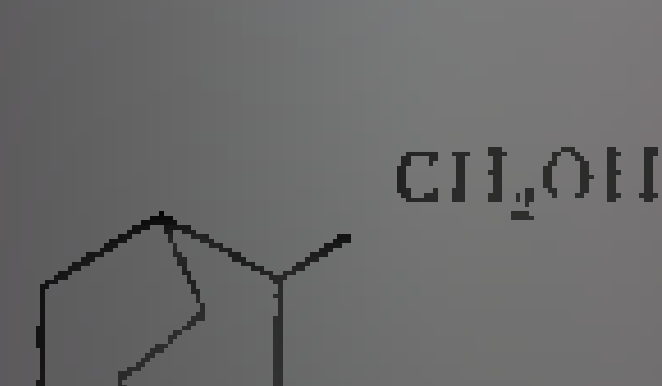
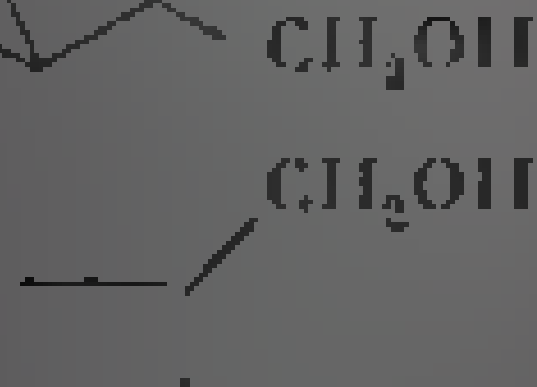
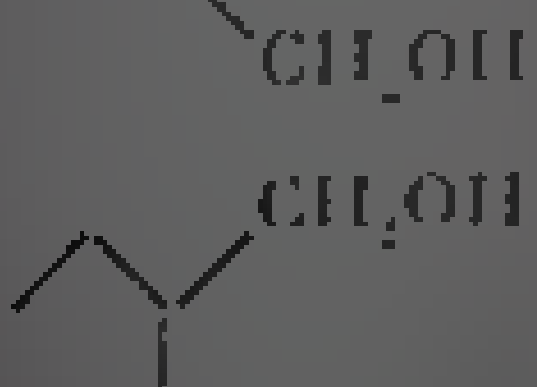
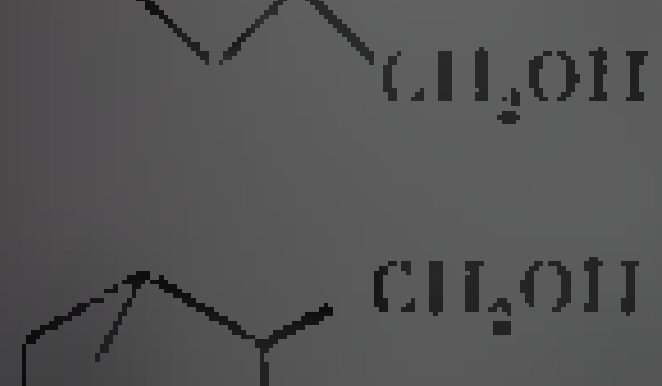
1,2-*trans*-1,2-ciclohexandiol distanța —OH...O—, calculată pentru conformația *a,a*, depășește 3,3 Å, iar pentru conformația ecuatorială (*e,e*) rezultă 2,51 Å (vezi tabela III.89). Spectrul prezintă banda de OH asociat la 3602

$\text{cm}^{-1}$  distanță cu  $32 \text{ cm}^{-1}$  față de banda de hidroxil neasociați ( $34 \text{ cm}^{-1}$ ). Molecula există deci în conformație ecuatorială (*e,e*), fiind mai stabilă și energetic.

La 1,3-ciclohexandiol, numai stereoisomerul *cis* (179) poate forma legături de hidrogen intramoleculare. În fapt există o *cis* și o *trans* conformație.

Tabela III.81

Valorile  $\Delta\nu$  la 1,4-diol mono- și bivalent

		$\nu_{\text{OH}}$ neasociați	$\nu_{\text{OH}}$ asociați	$\Delta\nu$
	<i>cis</i>	3641	3551	90
	<i>trans</i>	3641	3551	90
	<i>cis</i>	3641	3551	90
	<i>trans</i>	3641	3551	90
	<i>cis</i>	3641	3551	90
	<i>trans</i>	3641	3551	90
	<i>endo-cis</i>	3623	3498	125
	<i>exo-cis</i>	3623	3487	136
	<i>trans</i>	3635	3496	139
	<i>cis</i>	3623	3490	133
	<i>trans</i>	3640	3477	163
	<i>cis</i>	3623	3498	125
	<i>trans</i>	-	-	-
	<i>cis</i>	3638	3551	87
	<i>trans</i>	3636	3472	166
			3534	102
	<i>endo-cis</i>	3625	3491	134
			3487	138
	<i>trans</i>	3636	3491	145

<sup>1</sup> U<sub>10</sub> Δr.

de 1,64 Å. În forma *e,e-cis*, distanța este  $>3,3$  Å. În acest caz, distanța  $\Delta\nu$  este mare ( $75\text{ cm}^{-1}$ ), ceea ce corespunde unei legături de hidrogen mai stricte, decât unei distanțe  $\text{OH}\cdots\text{O}$  mai mici. Rezultă că energia legăturii de hidrogen intramoleculare furnizează suficientă energie pentru a menține grupa hidroxil în poziție axială.

Tabela III.88

Frecvențe  $\nu\text{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în dioli ciclici<sup>1</sup>

Diolul ciclic	$\nu\text{OH}$ neasociat	$\nu\text{OH}$ asociat intramolecular
<i>cis</i> -1,2-Ciclopentan-diol	3633	3572
<i>trans</i> -1,2-Ciclopentan-diol	3620	
<i>cis</i> -1,2-Ciclohexan-diol	3626	3587-3465 <sup>2</sup>
<i>trans</i> -1,2-Ciclohexan-diol	3634	3602
<i>cis</i> -1,3-Ciclohexan-diol	3619	3544
<i>trans</i> -1,3-Ciclohexan-diol	3620	
<i>cis</i> -1,4-Ciclohexan-diol	3629	
<i>trans</i> -1,4-Ciclohexan-diol	3630	
<i>cis</i> -1,2-Tetrahidronaftalin-diol	3618	3575
<i>trans</i> -1,2-Tetrahidronaftalin-diol	3608	
<i>trans</i> -9,10-Dihidroantracen-diol	3607	
<i>cis</i> -9,10-Dihidrofenantren-diol	3605	3567

<sup>1</sup> Soluție  $\text{CCl}_4$  0,005 m; prismă LiF.<sup>2</sup> Solid.

În tabela III.89 sînt redată distanțele  $\text{OH}\cdots\text{O}$  calculate pentru 1,2-ciclopentandiol și ciclohexandiolii stereoisomeri. Din valorile  $\Delta\nu$  observate rezultă că formează legături de hidrogen numai grupele hidroxil care se găsesc la o distanță mai mică de 3,3 Å.  $\Delta\nu\text{OH}$  este cu atît mai mare cu cît distanța  $\text{OH}\cdots\text{O}$  este mai

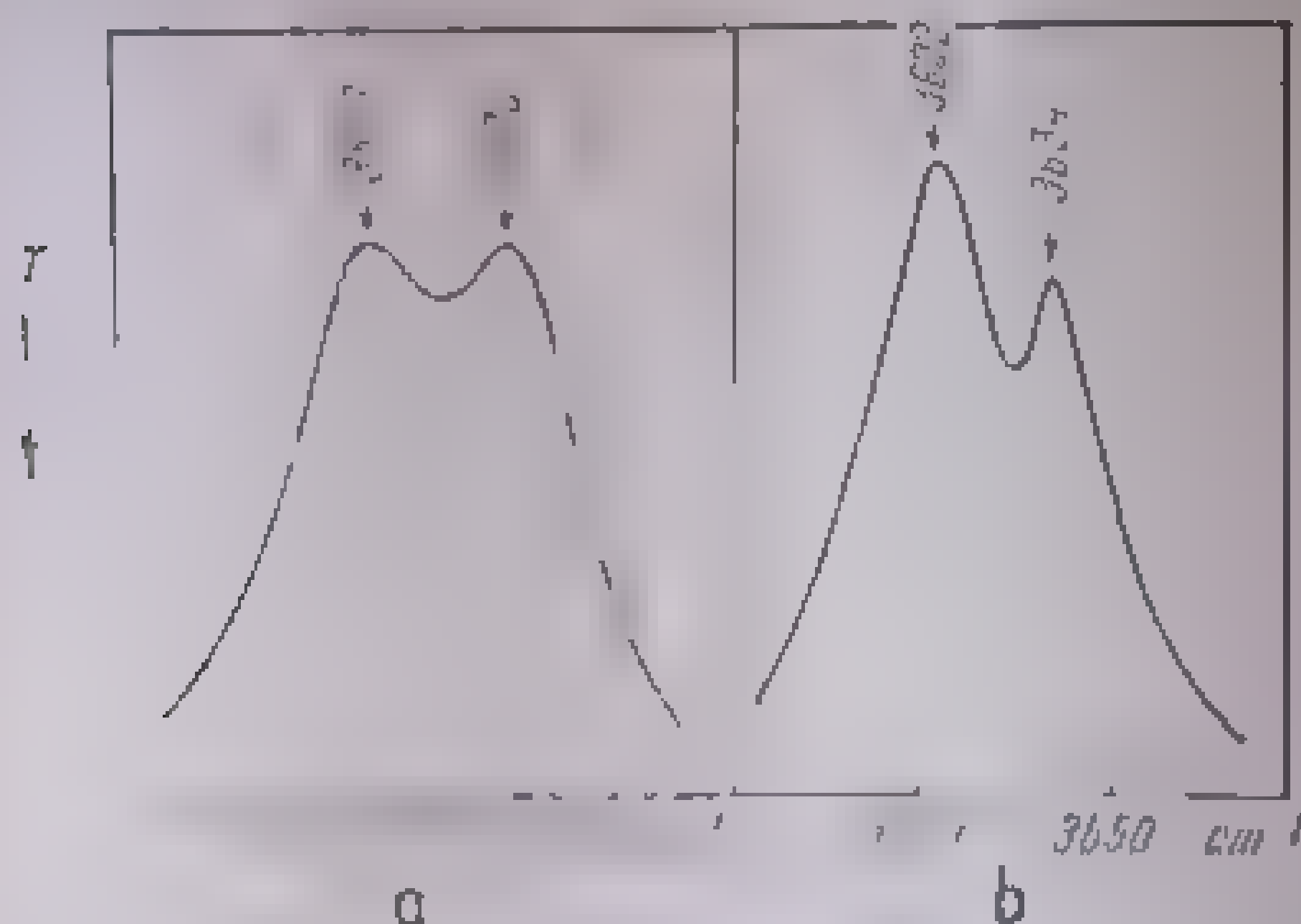
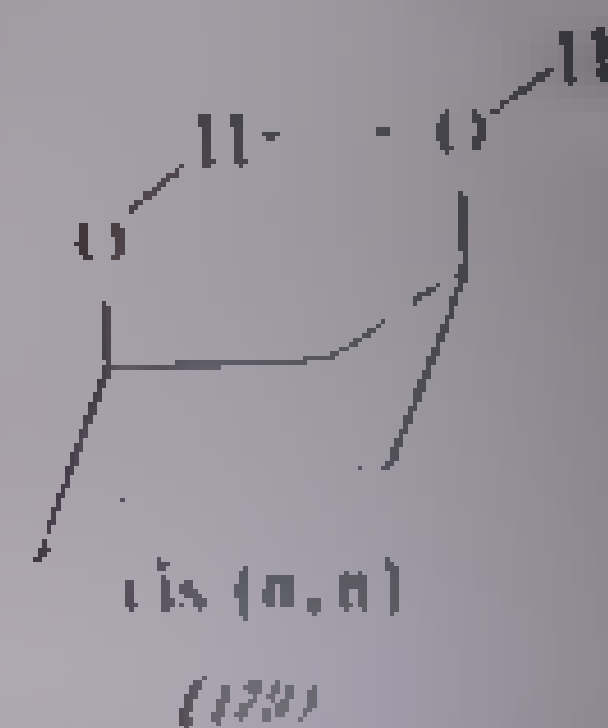


Fig. III. 70. Spectrul infraroșu al *cis*-1,2-ciclohexandiolului (176) (a) și *trans*-1,2-ciclohexandiolului (178) (b).



mică. Raportînd distanța  $\text{OH}\cdots\text{O}$  la valoarea  $\Delta\nu$  s-a stabilit relația empirică:

$$l_{\text{OH}\cdots\text{O}} = \frac{250 \cdot 10^{-8}}{\Delta\nu} - 75.$$

Pe baza acestei relații se poate calcula distanța  $\text{OH}\cdots\text{O}$  ( $l_{\text{OH}\cdots\text{O}}$ ) în angstromi [37, 46]. De exemplu, în *cis*-1,2-ciclohexandiol,  $\Delta\nu$  ( $38\text{ cm}^{-1}$ ) este mai mare decât în stereoisomerul *trans* ( $\Delta\nu$   $32\text{ cm}^{-1}$ ), ambele avînd dis-

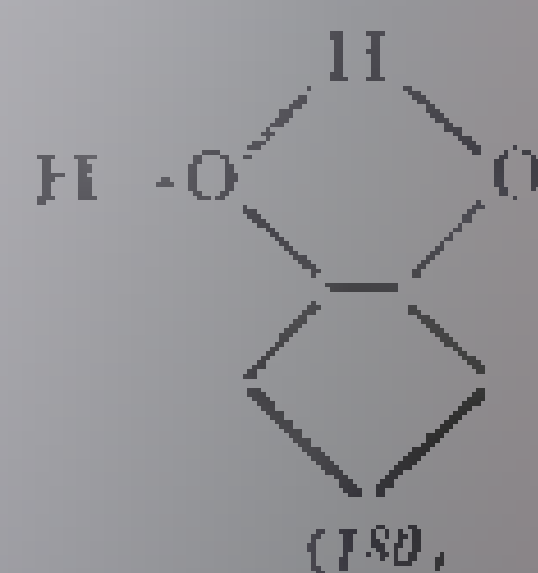
tanța  $\text{OH}\cdots\text{O}$  calculată de 2,31 Å (v. tabela III.89). Aplicând relația de mai sus, pentru izomerul *trans* (*e,e*) rezultă distanța de 2,38 Å ceea ce confirmă faptul că în acest izomer se formează mai gura legătură de hidrogen decât în izomerul *cis* (*a,e*).

Tabela III.88  
Valorile  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  în dioli ciclici

Diolul	Conformația	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
<i>cis</i> -1,2-Ciclopentan-diol		61
<i>trans</i> -1,2-Ciclopentan-diol		38
<i>cis</i> -1,2-Ciclohexan-diol	<i>a,e</i>	33
<i>trans</i> -1,2-Ciclohexan-diol	<i>e,e</i>	51
	<i>a,e</i>	33
<i>cis</i> -1,3-Ciclohexan-diol	<i>a,a</i>	11
	<i>e,e</i>	37
<i>trans</i> -1,3-Ciclohexan-diol	<i>a,e'</i>	15
<i>cis</i> -1,4-Ciclohexan-diol	<i>a,e</i>	11
<i>trans</i> -1,4-Ciclohexan-diol	<i>a,a</i>	38
	<i>e,e</i>	50

În *cis*-1,2-ciclopentan-diol (180),  $\Delta\nu$  este 61  $\text{cm}^{-1}$  corespunzând unei distanțe  $\text{OH}\cdots\text{O}$  de 1,81 Å.

În seria 1,2-diolilor ciclici cu inele de la 5 la 16 atomi de carbon, valorile  $\Delta\nu$  variază cu mărirea inelului cicloalcanic [46] (tabela III.90). În seria *trans*-diolilor,  $\Delta\nu$  crește cu mărirea inelului și atinge valoarea maximă (50  $\text{cm}^{-1}$ ) la inelul de 12 atomi. În seria *cis*-diolilor, curba variației  $\Delta\nu$  cu mărirea inelului trece printr-un minim la inelul de șase atomi și un maxim la inelul de opt atomi, atingând valoarea maximă la inelul de 12 atomi.

Tabela III.90  
Frecvențe  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în dioli ciclici [46]

1,2-Diol	$\nu_{\text{OH}}$ neasociat	$\nu_{\text{OH}}$ asociat	$\Delta\nu$
<i>cis</i> -Ciclopentan	3633	3572	61
<i>trans</i> -Ciclopentan	3620		
<i>cis</i> -Ciclohexan	3626	3588	38
<i>trans</i> -Ciclohexan	3633	3600	33
<i>cis</i> -Cicloheptan	3632	3588	44
<i>trans</i> -Cicloheptan	3626	3589	37
<i>cis</i> -Ciclooctan	3635	3581	54
<i>trans</i> -Ciclooctan	3631	3588	43
<i>cis</i> -Ciclodecan	3631	3582	49
<i>trans</i> -Ciclodecan	3632	3587	45
<i>cis</i> -Ciclododecan	3629	3585	44
<i>trans</i> -Ciclododecan	3633	3588	45
<i>cis</i> -Ciclotridecan	3629	3591	38
<i>trans</i> -Ciclotridecan	3635	3581	54
<i>cis</i> -Ciclohexadecan	3632, 3626	3591, 3587	—
<i>trans</i> -Ciclohexadecan	3635	3585	50

Se trage concluzia că în 1,2-diolii cu inele mai mari de 10 atomi, grupele hidroxil din izomerii *trans* sînt mai apropiate în spațiu decît în izomerii *cis*. În inelele mai mici decît ciclodecanul, grupele OH sînt mai apropiate în izomerii *cis* decît în izomerii *trans* [16].

Legăturile de hidrogen cele mai puternice se formează în *cis*-1,2-ciclopentan-diol în care cele două grupe OH sînt aproape eclipsate. În *trans*-1,2-

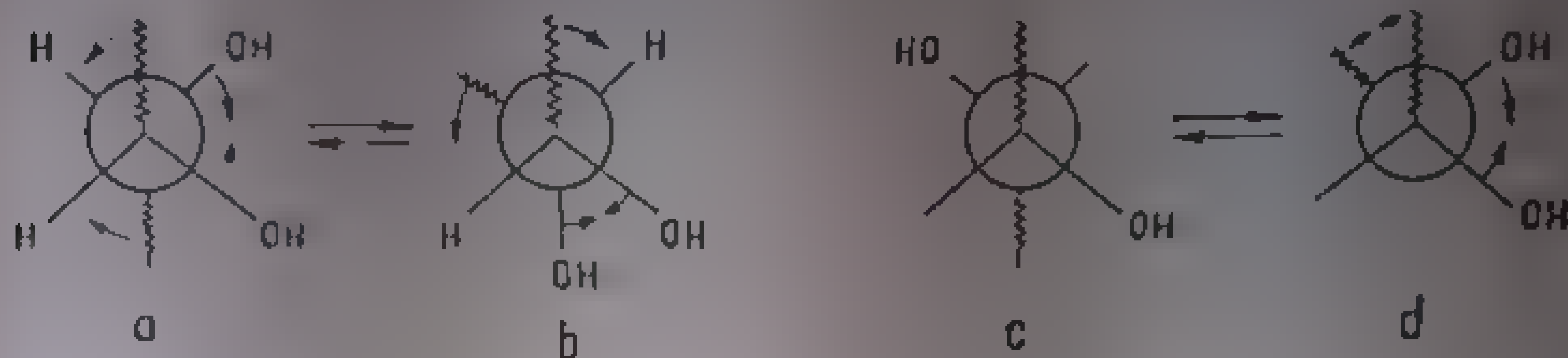


Fig. III. 71. Conformațiile 1,2-cis and trans diolilor cu inele mici.

ciclopentan-diol, grupele hidroxil sînt prea îndepărtate pentru a forma legături de hidrogen (tabela III.90). La inelele de 6–9 atomi, diolul *cis* formează legături mai strînse decît izomerul *trans*. Aceasta arată că grupa OH *cis* poate fi mai ușor deviată. La inelul de 10 atomi, diferențele sînt minime, iar în inelul de 12 atomi izomerul *trans* are grupele hidroxil mai apropiate decît izomerul *cis*. Această comparație poate fi explicată adunînd că, în inelele mici, *trans* diolul adoptă conformația *anti* intercalată a butanului (fig. III. 71 *a*). În acest caz, cei doi hidroxili sînt apropiați în spațiu; trecerea în forma *gauche* intercalată (fig. III. 71 *b*) se poate face ușor, deoarece prin aceste rotații nu lipsează carbonul inelar.

În inelele mai mari, conformația *anti* intercalată (fig. III. 71 *a*) nu formează legături de hidrogen; în conformația *gauche* intercalată (fig. III. 71, *d*) apropierea grupelor OH are loc cu eclipsarea atomului de carbon inelar [16].

Într-un studiu asupra rotației libere a brațurilor de valență ale grupelor OH neasociate și asociate pentru determinarea conformațiilor stabile ale unei serii de dioli, s-a constatat că există o competiție între substituenți pentru ocuparea pozițiilor axiale [47].

Într-un studiu asupra rotației libere a grupelor OH în *trans*-1-metil-, 1-etil- și 1-izopropil-diolilor (181), (182), (183) pe baza spectroscopiei infraroșii s-a constatat că în conformația ecuatorială, respectiv axială, hidroxilul secundar este în competiție cu grupul metil, respectiv etil sau izopropil pentru ocuparea poziției axiale față de cel terțiar și, deci, și orientarea axială sau ecuatorială a radicalului hidroxil. Într-un studiu asupra rotației libere a grupelor OH în ciclohexanol s-a constatat că în conformația axială, grupul OH este în competiție cu grupul metil pentru ocuparea poziției axiale față de cel terțiar și, deci, și orientarea axială sau ecuatorială a radicalului hidroxil. Într-un studiu asupra rotației libere a grupelor OH în ciclohexanol s-a constatat că în conformația axială, grupul OH este în competiție cu grupul metil pentru ocuparea poziției axiale față de cel terțiar și, deci, și orientarea axială sau ecuatorială a radicalului hidroxil. Într-un studiu asupra rotației libere a grupelor OH în ciclohexanol s-a constatat că în conformația axială, grupul OH este în competiție cu grupul metil pentru ocuparea poziției axiale față de cel terțiar și, deci, și orientarea axială sau ecuatorială a radicalului hidroxil.

Într-un studiu asupra rotației libere a grupelor OH în ciclohexanol s-a constatat că în conformația axială, grupul OH este în competiție cu grupul metil pentru ocuparea poziției axiale față de cel terțiar și, deci, și orientarea axială sau ecuatorială a radicalului hidroxil.

grupeii  $\text{CH}_3$  în poziție axială. În spectru (fig. III.72) frecvența OH neasociat corespunde grupeii OH terțiar la  $3618 \text{ cm}^{-1}$ ; banda OH asociat are frecvența de  $3597 \text{ cm}^{-1}$ . Deci, cele două grupe OH sînt ecuatoriale și grupă etil ocupă poziția axială a atomului de hidrogen al hidroxilului secundar.

Tabela III.91

Valorile  $\nu_{\text{OH}}$  ale unor ciclohexandiolii [47]

Compusul	Conformația	$\nu_{\text{OH}}$ neasociat $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{OH}}$ asociat $\text{cm}^{-1}$
<i>cis</i> -			
Ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3618	3597
1-Metil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,a</i>	3627	3600
1-Etil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3627	3600
1-Izopropil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3629	3582
<i>trans</i>			
Ciclohexan-1,2-diol	<i>e,e</i>	3618	3597
1-Metil-ciclohexan-1,2-diol	<i>e,e</i>	3618	3597
1-Etil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,a</i> și <i>e,e</i>	3627	3600
1-Izopropil-ciclohexan-1,2-diol	<i>a,e</i>	3625	—

La 1-etil-*trans*-1,2 ciclohexandiol (182), grupa etil concurează la ocuparea poziției ecuatoriale; spectrul arată că există un amestec al celor doi izomeri, și anume: un compus cu cele două grupe hidroxil axiale și grupa etil ecuatorială, și celălalt compus cu grupele hidroxil ecuatoriale și grupa etil axială.

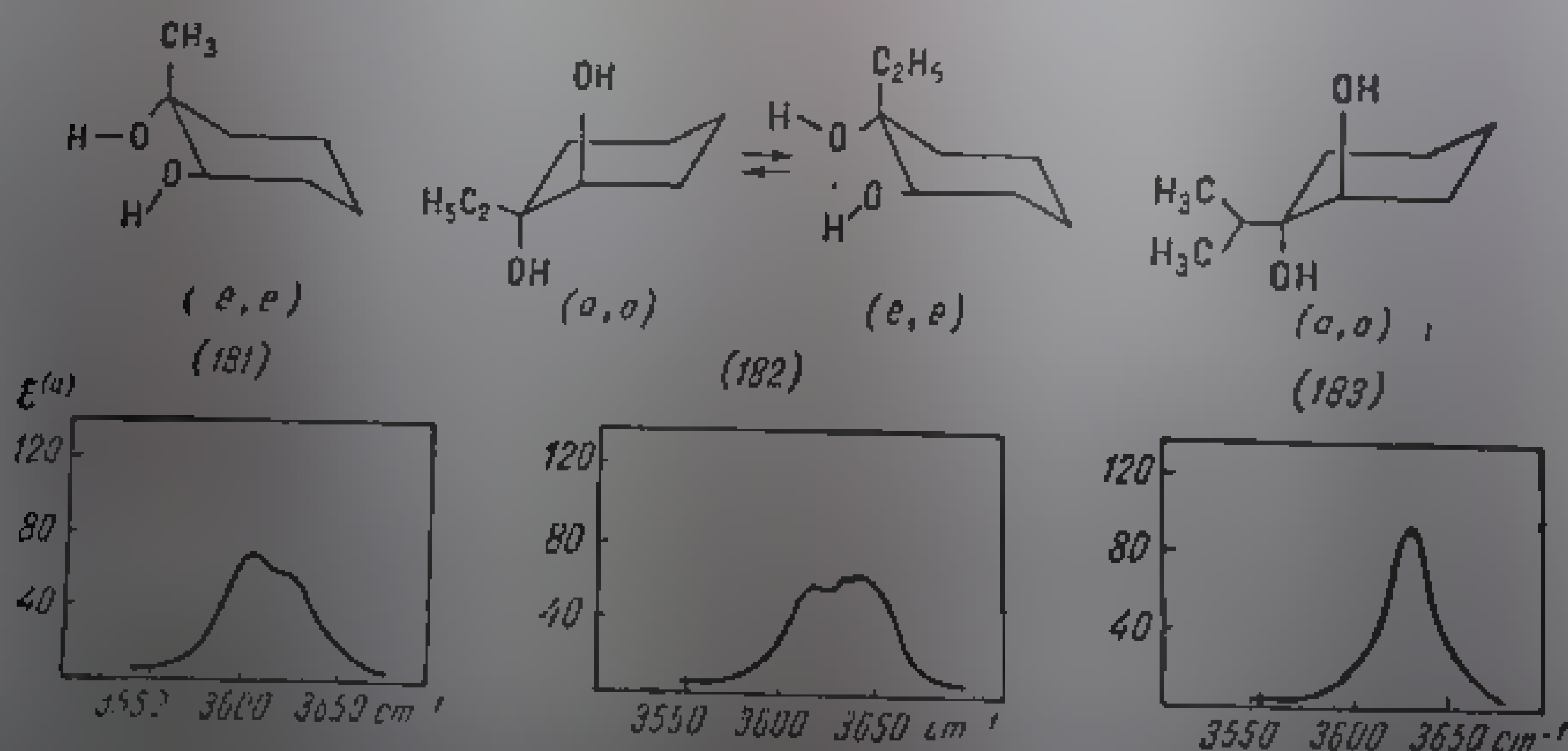


Fig. III. 72 Spectrele infraroșii ale unor alchil-ciclohexandiole: (181), (182), (183) (regiunea vibrațiilor de valență O—H în  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ).

Izomerul *a, a* nu formează legătură de hidrogen intramoleculară și în spectru apar frecvențele hidroxilului secundar neasociat la  $3627 \text{ cm}^{-1}$  și terțiar la  $3618 \text{ cm}^{-1}$ . Se admite și în acest caz, că legătura se formează prin intermediul atomului de hidrogen din hidroxilul secundar. Grupa izopropil, mai voluminoasă, din 1-izopropil-*trans*-ciclohexandiol-1,2 (183) ocupă exclusiv poziția ecua-



torială, determinând cele două grupe hidroxil să ocupe poziții axiale. Acestea nu pot forma legături de hidrogen și în spectru apare o singură bandă la  $3625\text{ cm}^{-1}$  care cuprinde  $\nu\text{OH}$  secundar axial și  $\nu\text{OH}$  terțiar, nerezolvate (fig. III.72).

În acest studiu [17] se remarcă în seria *trans*-1,2-diolilor preferința hidroxilului secundar ecuatorial de a participa la formarea legăturii de hidrogen

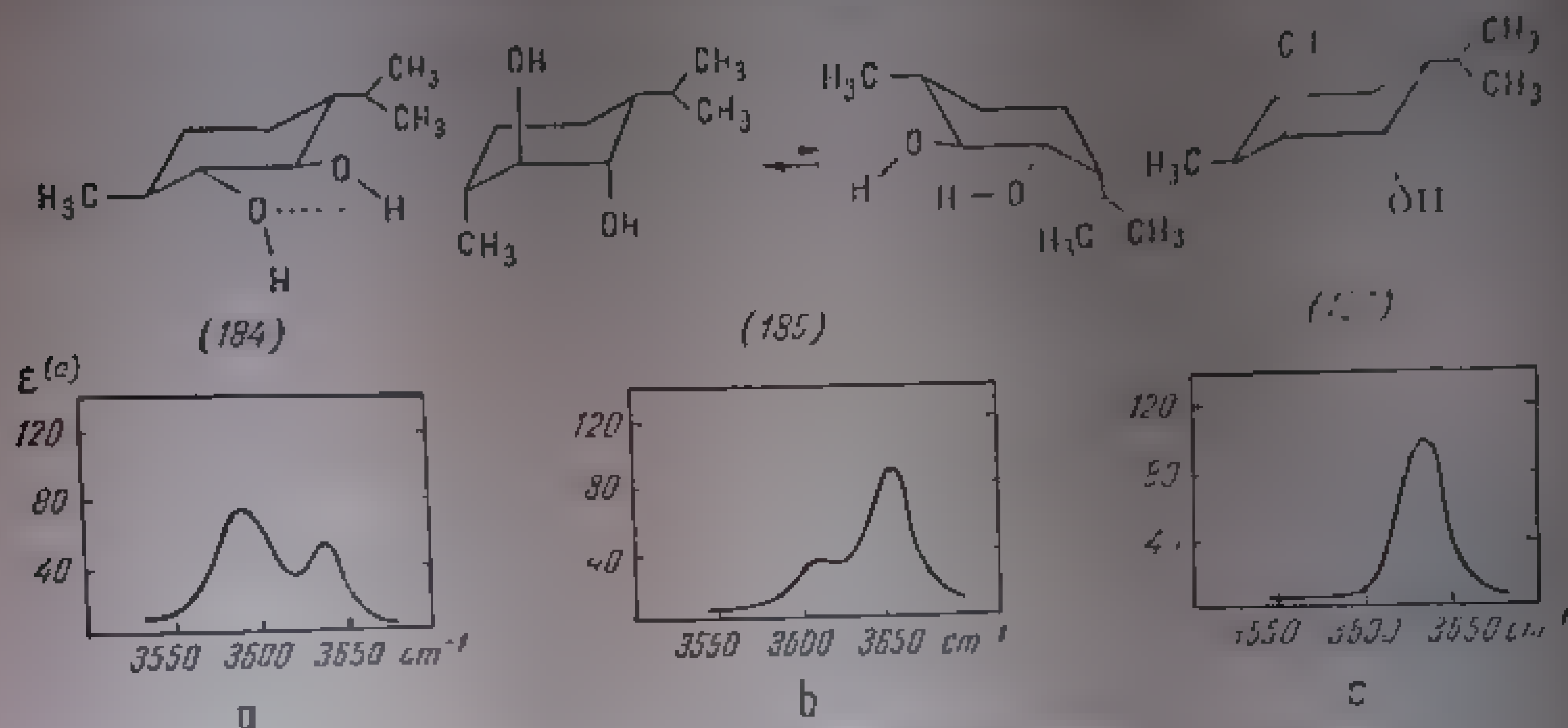


Fig. III.73: Spectrele infraroșu ale 1 m l/l 1,2-ciclohexan-1,2-trans-diolilor în regiunea vibrației de valență O—H (în  $\text{CCl}_4$ ) [14]  
a—(184); b—(185); c—(186)

intramoleculare; frecvența hidroxilului neasociat corespunde unei grupe OH terțiare ( $3618\text{ cm}^{-1}$ ) (compusul 186). În *cis*-1,2-diolii stereoizomeri, care au o grupă OH axială și cealaltă ecuatorială, participă la legătura de hidrogen hidroxilul ( $\nu\text{OH} = 3628\text{ cm}^{-1}$  axial) (tabelul III.91).

1,2-Diolii secundari aparținând clasei 1-metil-1-izopropilciclohexan-1,2-diolilor (187) au spectrele infraroșu rezultă că grupele izopropil ocupă poziții ecuatoriale, iar grupele hidroxil, poziții axiale [20, 17] (fig. III.73).

1,2-Diolii terțiar-terțiar tetralină și 9,10-dihidroxi-9,10-dihidrosenantren, numai în soluție formează legături de hidrogen [37].

Pe lângă conformațiile stabile conformațiile unor dioli ai tetralinei [15] și 9,10-dihidrosenantrenului [51] redate în tabela III.92.

**Legături de hidrogen intermoleculare.** La măritarea concentrației, în soluție apare o bandă suplimentară și o a treia bandă datorită hidroxilului asociat în moleculă. Această nouă absorbție prezintă toate caracteristicile bandelor de legături de hidrogen (benzi largi, intense); coeficientul de extincție este mult mai ridicat în soluție și este practic nul la concentrații mai mici decât cele din soluție. Asocierea intermoleculară a alcoolilor dihidroxilici provoacă o schimbare în poziția benzii  $\nu\text{OH}$  decât asociația intramoleculară sau



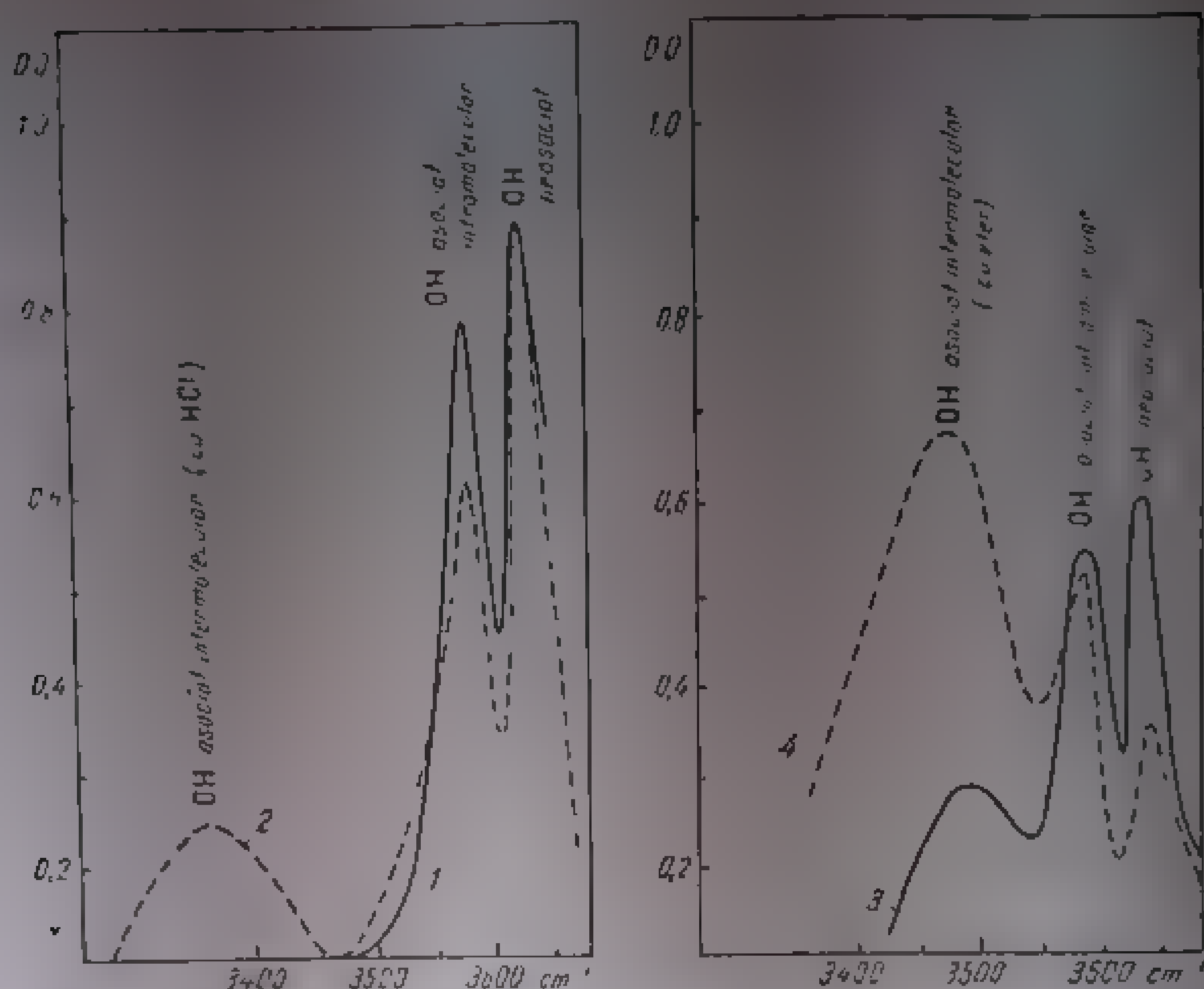


Fig. III-74. Spectre infraroșu ale purtătorilor în regiunea vibrației de valență O—H.

1 — soluție pură în  $\text{CCl}_4$ ; 2 — în prezența de  $\text{HCl}$ ; 3 — în soluție pură; 4 — în prezența de eter etilic, 5 — în prezența de eter etilic.

### 3. Fenoli mono- și polihidroxilici

Un caracteristic al valenței a grupei hidroxil neasociat din fenoli este cuprinsul său în domeniul  $3600-3700\text{ cm}^{-1}$  [37, 52, 53]. În fenol și alchil-fenoli, în soluție diluată în dizolvanți nepolari ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ), banda apare la  $3612 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  [53]. Dacă alchilul din pozițiile *meta* sau *para* nu modifică frecvența acestei vibrații (Fig. III-74). Fac excepție alchil-fenolii *orto*-disubstituiți care absorb la frecvențe mai înalte [36]. În faza de vapori, frecvențele sunt mai înalte, fenolul absorbind în jurul valorii de  $3655$  și  $3670\text{ cm}^{-1}$  [57].

Existența interacțiunii dintre grupul  $\text{OH}$  din fenoli (în comparație cu alcoolii) se datorează interacțiunii între electronii neparticipanți ai oxigenului grupei hidroxil cu electronii sistemului aromatic (190) [58]. Aceasta are ca efect micșorarea constantei de forță a legăturii  $\text{OH}$ , concomitent cu o mărire a ordinului de legătură carbon-oxigen.

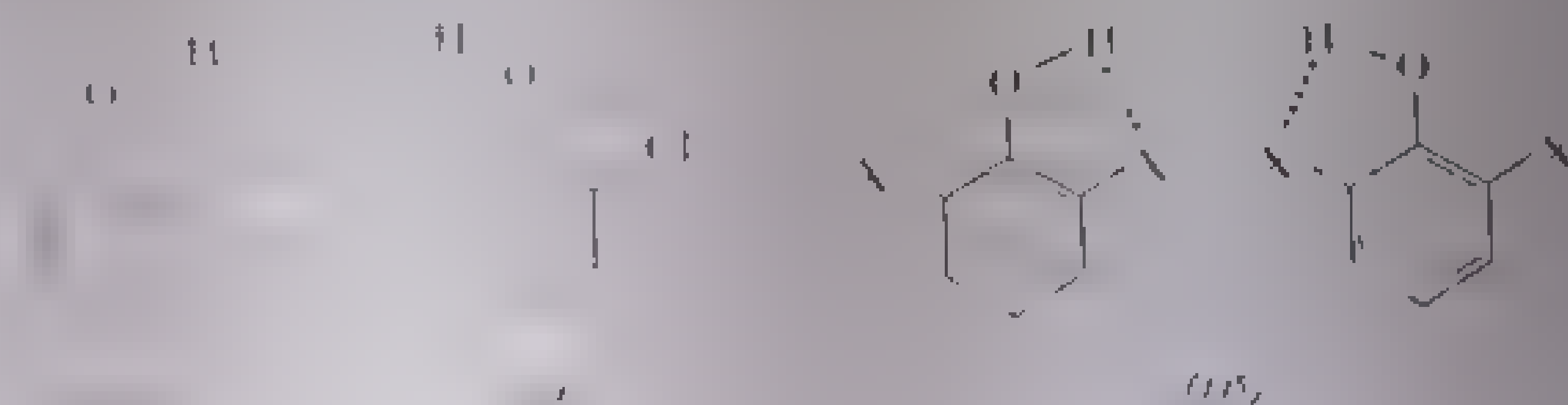
Interacțiunile care au loc între hidrogen intermolecular cu mai mare ușurință decât alcoolii. Interacțiunile care au loc între grupe hidroxil din fenoli cu molecule de donori de electroni au fost intens studiate. Grupa hidroxil din fenolii asociați absoarbe la  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  (asociațiile dimere, la circa  $3500\text{ cm}^{-1}$ , în cazul polimere, la circa  $3320\text{ cm}^{-1}$ ) [52, 59].

Cu ajutorul valorii deplasării  $\Delta\nu$  a benzii  $\text{OH}$  se obțin informații despre natura legăturii de hidrogen și tipul de asociere [59].



Banda cu frecvența mai joasă, analogă fenolilor neasociați, corespunde configurației *trans* (192), iar banda slabă, cu frecvență mai înaltă, analogă 2,6-di-*terț*-butil-fenolului, corespunde configurației *cis* (191). Din măsurarea intensității celor două absorbții s-a apreciat că 2-*terț*-butil-fenolul există, aproximativ 6%, în forma *cis* [56]. Izomeria *cis-trans* persistă atât în fază de vapori, cât și în soluții [57]. Frecvența și intensitatea benzilor a fost discutată detaliat pentru o serie de *o-terț*-alchil-fenoli [56, 57]. Se remarcă frecvența mărită a vibrației OH din 2,6-di-*terț*-butil-fenol ( $3613\text{ cm}^{-1}$ ), deplasată cu  $+33\text{ cm}^{-1}$  față de fenolii normali. Aceasta nu se poate explica numai prin efectul  $-I$  al grupei alchil (care se manifestă atât în pozițiile *meta* cât și *para* în care frecvența este însă normală), ci și printr-o interacțiune sterică mai complicată între atomul de hidrogen al grupei hidroxil și grupa alchil.

În cazul alchil-fenolilor substituiți în poziția *orto* cu atomi sau grupe donoare de electroni, capabile să formeze legături de hidrogen cu hidroxilul fenolic, spectrele au, alături de benzile  $\nu\text{OH}$  neasociat, și benzi corespunzătoare hidroxilului asociat intramolecular; în acest caz, banda de OH asociat are frecvența mai joasă. Legătura de hidrogen intramoleculară din *orto*-halogenofenoli a constituit, la timpul său, o dovadă a conjugării  $p-\pi$  din fenoli, posibilă numai în cazul unei coplanarități a grupei OH cu inelul benzenic [65]. În spectrul soluțiilor diluate de *o*-clor-fenol apar două benzi (la  $3609$  și  $3517\text{ cm}^{-1}$ ) a căror prezență a fost explicată [65] prin existența unei legături de hidrogen intramoleculară a formei *cis* (193) mai stabilă (cu  $2-3\text{ kcal/mol}$ ) decât forma *trans* (194).



Banda cu frecvență mai înaltă ( $3609\text{ cm}^{-1}$ ) se atribuie vibrației grupei OH liberă, în timp ce banda de frecvență mai joasă ( $3517\text{ cm}^{-1}$ ) este atribuită vibrației grupei OH asociat intramolecular ( $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ ) posibil numai în izomerul *cis*. Același fenomen apare și la *o*-brom și *o*-iod-fenoli [66] (tabela III.93).

Tabela III.93  
Frecvențe OH în *o*-halogenofenoli

Halogen	$\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
Cl	3609	3517
Br	3609	3517
I	3609	3517

În 2,6-di-*o*-brom-fenoli, cele două structuri fiind echivalente (195), în spectru apare numai o singură bandă a hidroxilului asociat intramolecular.

Fenoli di- și polihidroxilici, în care cele două grupe OH ocupă poziții învecinate, formează legături de hidrogen intramolecularare. Pirocatechina (196), în soluție diluată, are două benzi la

$3612\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  asociați) și  $3568\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  asociați și asociați liberi) [53].

În *ortho*-difenoli substituiți cu grupe alchil, Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N(CH}_3)_2$  etc. două benzi apar la  $3610 \pm 5$  și  $3560 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  (tabela III.91)



(100)

În tabela III.91 se compara frecvențele  $\nu\text{OH}$  ale fenolilor și procatechinei substituite, în soluție diluată de  $\text{CCl}_4$ .

Tabela III.91

Frecvențe  $\nu\text{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în fenoli și procatechine substituite [53]

Substituentul	Fenol			Substituentul	Procatechină		
	$\nu\text{OH}$ neasociați	$\nu\text{OH}$ neasociați	$\nu\text{OH}$ asociați		$\nu\text{OH}$ neasociați	$\nu\text{OH}$ neasociați	$\nu\text{OH}$ asociați
4- $\text{OC}_2\text{H}_5$	3615	3608	3561	4- $\text{C}_6\text{H}_5$	3609	3608	3567
4-OH	3615	—	—	4- $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	3608	3568
4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	3612	3612	3569	4-Cl	3608	3606	3561
4- $\text{CH}_3$	3612	3612	3569	4- $\text{COOC}_2\text{H}_5$	3601	—	—
4-H	3610	3612	3568	4- $\text{NO}_2$	3594	3592	3550

## 4. Derivați funcționali ai alcoolilor

### a. Eteri

Eterii conțin legătura caracteristică  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Constantele de forță ale legăturilor  $\text{C}-\text{O}$  fiind apropiate de ale legăturilor  $\text{C}-\text{C}$ , iar masele atomilor de oxigen și carbon fiind comparabile, frecvențele vibrațiilor legăturii  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  sînt apropiate de frecvențele vibrațiilor  $\text{C}-\text{C}$ ; benzile corespunzătoare apar în regiunea vibrațiilor de schelet  $\text{C}-\text{C}$  și atribuirea lor, mai dificilă, nu este totdeauna caracteristică. Variația dipolmomentului din legătura polară  $\text{C}-\text{O}$  fiind, însă, mult mai mare decît în legătura  $\text{C}-\text{C}$ , benzile  $\nu\text{C}-\text{O}$  sînt mai intense decît benzile  $\nu\text{C}-\text{C}$ . Identificarea eterilor în prezența altor compuși organici oxigenați (alcooli, compuși carbonilici, acizi, esteri) este mai dificilă și necesită neapărat studierea celorlalte regiuni ale spectrului.

a. **Eterii alifatici saturați.** Frecvența vibrației de valență asimetrice a legăturii  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  din eterii alifatici saturați este de  $1070-1150\text{ cm}^{-1}$  [67-69]. Vibrația simetrică are loc la o frecvență de aproximativ  $940\text{ cm}^{-1}$ .

Vapori de dimetil-eter absorb la  $1122$  și  $940\text{ cm}^{-1}$  [70].

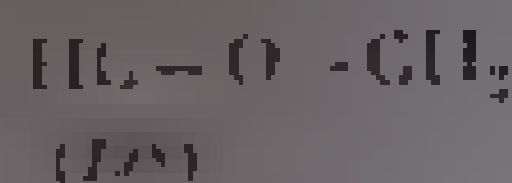
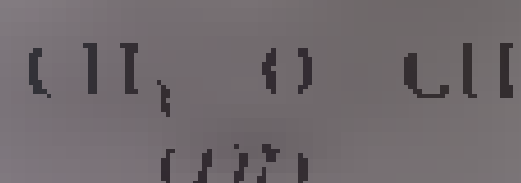
În spectrele termenilor superiori din seria eterilor alifatici, absorbțiile  $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$  sînt cuprinse într-un domeniu mai larg:  $1070-1250\text{ cm}^{-1}$  [71].

b. **Eterii nesaturați și aromatici.** Acești compuși cuprind în structura lor grupa  $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ; frecvența legăturii  $-\text{C}-\text{O}$ , mai înaltă decît în compuși



alifatică, este cuprinsă între 1200 și 1260  $\text{cm}^{-1}$  [69]. Într-o serie de eteri vinilici,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ , vibrația asimetrică are frecvențe cuprinse între 1200 și 1275  $\text{cm}^{-1}$ , iar vibrația simetrică, între 1020 și 1075  $\text{cm}^{-1}$  [69]. Banda  $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$  sim este mai puțin intensă.

Comparînd spectrele *cis* și *trans*-metil-1-dodecenil-eterilor se observă că izomerul *cis* (197) absoarbe la 1260  $\text{cm}^{-1}$ , frecvență cu 60  $\text{cm}^{-1}$  mai înaltă decît izomerul *trans* (198). Aceeași diferență apare și la stereoizomerii metil-1-decenil-eterului [72].



Vibrațiile de valență  $\text{C}=\text{C}$  din eterii  $\alpha,\beta$ -nesaturați produc absorbții mai intense decît cele din alchene. Izomerii *trans* au frecvența  $\text{C}=\text{C}$  mai scăzută (1650  $\text{cm}^{-1}$ ) decît izomerii *cis* (1670  $\text{cm}^{-1}$ ).

În eterii aromatici, absorbția  $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$  asim are loc la 1250  $\text{cm}^{-1}$ , iar cea simetrică, la 1020—1040  $\text{cm}^{-1}$  [73]. Benzile au poziția relativ constantă și în moleculele de eteri mai complicate.

1. *Grupa  $\text{O}-\text{CH}_3$* . Metil-eterii, care conțin grupa  $-\text{OCH}_3$ , au o absorbție intensă la 1110  $\text{cm}^{-1}$  [72]. În afară de aceasta, grupa metoxil se caracterizează și prin frecvențele grupei  $\text{CH}_3$ . Frecvența vibrației de valență simetrice ( $\nu\text{CH}_3$  sim) scade la 2815—2832  $\text{cm}^{-1}$ , cînd grupa  $-\text{OCH}_3$  este legată de un rest alifatic [74, 75] și la 2850  $\text{cm}^{-1}$  în compuși aromatici [73]. Vibrația asimetrică are o frecvență de 2970—2990  $\text{cm}^{-1}$ , necaracteristică (la aceeași frecvență absoarbe și grupa etoxil,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

2. *Grupa  $\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$* . Aproximativ, grupul *tert*-butil din hidrocarburi produce absorbția la 820  $\text{cm}^{-1}$ , în  $-(\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ , frecvența crește la 820—900  $\text{cm}^{-1}$  datorită influenței marelui de oxigen electronegativ [76].

3. *Eteri ciclici*. În eterii ciclici, vibrațiile legăturii  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  nu se manifestă distinct, fiind mascate de vibrații simetrice cuplate cu ale celorlalți atomi din grupul eteric. În epoxizi, unde vibrațiile ale întregului grup eteric sunt cuplate cu vibrațiile de valență  $\text{C}-\text{O}$ , aspectul este, așadar, dependent de mărimea ciclului [77].

4. *Eteri ciclici cu inel de trei atomi (epoxizi)*. Pentru primul termen al acestei serii, etilenoxidul, s-a efectuat o analiză vibrațională completă [78]. Frecvențele fundamentale și tipurile de vibrație sînt redată în tabela III.95. Epoxidul de propil a fost de asemenea analizat [80].

5. *Vibrația vibrației de valență  $\text{C}-\text{H}$  din epoxizi* este comparabilă cu a vibrației  $\text{C}-\text{H}$  din inelul ciclopropanic; ea apare la peste 3000  $\text{cm}^{-1}$  și este caracteristică sistemului tensionat de trei atomi. În funcție de gradul de substituție al inelului epoxidic, frecvențele sînt cuprinse între 3000 și 3060  $\text{cm}^{-1}$ . Banda se deplasează spre frecvențe mai mici pe măsură ce gradul de substituție crește. Vibrația legăturii  $\text{C}-\text{H}$  terțiar din epoxizi cu catene alifatiche (199) sau din compuși alchil nesaturați cu inel de șase atomi (200) are frecvența de 3000  $\text{cm}^{-1}$  [81]. În epoxizi cicloalchenelor cu inel de cinci

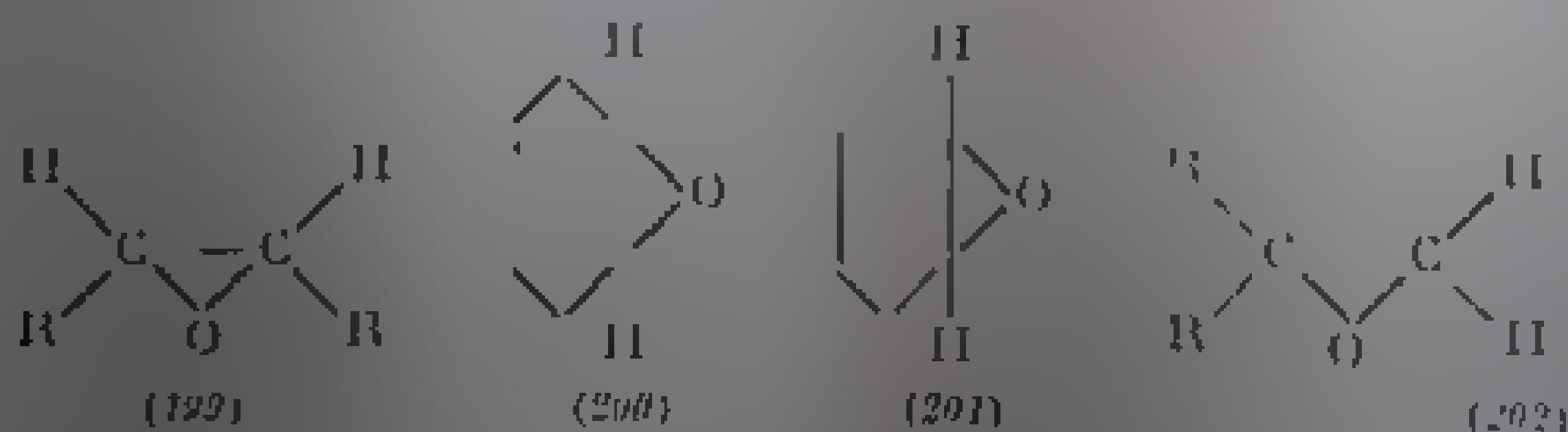
aloni (201), frecvența crește la 3030—3040  $\text{cm}^{-1}$ . În sistemele  $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$  și  $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}$ , frecvențele corespund în număr mic la cicluri de  $\text{C}=\text{C}$  și  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  din  $\text{C}=\text{C}$  și  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ .

Tabela 111.95

Frecvențe și atribuții în etiloxid

Atribuția vibrației	Specie	Frecvențe $\text{cm}^{-1}$	
$\nu_1$	$A_1$	3030	(C—H)
$\nu_{11}$	$A_2$	3030	
$\nu_6$	$B_1$	3010	
$\nu_{13}$	$B_2$	3070	
$\nu_2$	$A_1$	1490	$\text{CH}_2$ forte
$\nu_7$	$B_1$	1470	
$\nu_9$	$A_1$	1120	$\text{CH}_2$ legănare în afara planului ( $\delta \text{CH}_2^p$ )
$\nu_8$	$B_1$	1153	
$\nu_{14}$	$A_2$	1345	$\text{CH}_2$ legănare în afara planului ( $\delta \text{CH}_2^a$ )
$\nu_{11}$	$B_2$	1143	
$\nu_{13}$	$A_2$	807	$\text{CH}_2$ legănare în plan ( $\nu \text{CH}_2$ )
$\nu_{12}$	$B_2$	821	
$\nu_3$	$A_1$	1266	Inel (pulsare)
$\nu_5$	$A_1$	877	Deformație de inel
$\nu_9$	$B_1$	892	

epoxidic. Inelul epoxidic de la marginea catenei, care conține grupa  $\text{CH}_2$  (202), produce absorbții cu frecvența cea mai înaltă, și anume de 3040—3050  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzătoare frecvenței din ciclopropan [74].



Epoxizi substituți prezintă trei benzi latente, caracteristice, la 750—1280  $\text{cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor de inel; ele sînt grupate în trei regiuni: 750—875  $\text{cm}^{-1}$  (12 $\mu$ ), 810—950  $\text{cm}^{-1}$  (11 $\mu$ ) și 1230—1280  $\text{cm}^{-1}$  (8 $\mu$ ) [82—85] (tabela 111.96).

Tabela 111.96

Frecvențe caracteristice în regiunea 750—1250  $\text{cm}^{-1}$  în epoxizi [85]

Epoxidul	Frecvențe, $\text{cm}^{-1}$		
Trisubstituit	1235—1279	810—950	805—875
Disubstituit	1235—1280	810—950	775—875
Monosubstituit	1235—1280	810—950	750—770

Frevențele caracteristice pentru câțiva epoxizi cu structuri caracteristice sînt redate în tabela 111.97.

Tabela 111.97

Frevențe caracteristice în epoxizi [85]

Epoxidul	Frevențe $\text{cm}^{-1}$		
2,3-1-epoxi-2,2,4-trimetil-pentan	1266	811	751
1,2-1-epoxi-2,2,4-trimetil-pentan	1253	881	732
1-epoxi-ciclohexan	1263	891	812
1,2-1-epoxi-octan	1253	919	834

Banda de la  $1230-1280\text{ cm}^{-1}$  ( $8\mu$ ) se menține (aproximativ constantă) în toți epoxizii (tabela 111.96 și tabela 111.97). Frevența variază însă la absorbția din regiunea  $812-950\text{ cm}^{-1}$  ( $11\mu$ ).

Banda de la  $850\text{ cm}^{-1}$  ( $12\mu$ ) este sensibilă la modificări structurale. Pentru această absorbție s-au stabilit următoarele limite, în funcție de substituție [85]:

Compuși trisubstituiți	$750-771\text{ cm}^{-1}$
„ disubstituiți	$775-847\text{ cm}^{-1}$
„ monosubstituiți	$806-877\text{ cm}^{-1}$

2. *Eteri ciclici cu inel de patru atomi.* Prin analogie cu alți eteri ciclici, banda intensă pe care o prezintă la  $970-980\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrației de inel [77, 86]. Uneori, banda apare ca dublet cu o componentă intensă la  $970-1000\text{ cm}^{-1}$  și una mult slabă la  $940-950\text{ cm}^{-1}$  [87]. În unii compuși, acest dublet este însoțit și de o bandă la aproximativ  $900\text{ cm}^{-1}$ , cu poziție variabilă [77, 78]. Sînt, de asemenea, caracteristice absorbțiile grupelor  $\text{CH}_2$  sau  $\text{CH}_3$  din compusii substituți. Banda vibrației de deformare  $\delta\text{CH}_2$  apare la  $1200-1250\text{ cm}^{-1}$  ( $12.50\text{ cm}^{-1}$  în trimetilen-oxid) [77].

3. *Eteri ciclici cu inel de cinci și șase atomi.* Cercetările privitoare la structura furanozică și piranozică a zaharurilor au prilejuit studierea detaliată a compușilor din clasa eterilor ciclici cu inele de cinci și șase atomi [78].

Conformația și vibrațiile în inelele hidrofuranului și a tetrahidrofuranului deuterat au fost studiate în cadrul a cîtorva cercetări [89-91]; atribuțiile proprii acestor vibrații sînt date în tabelul următor [92].

În compusul	Conținutul la poziția	absorbția are loc la
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	2 și 2,5	$900\text{ cm}^{-1}$ în inelul tetrahidrofuranic rigidizat prin condensare cu alt inel.
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	3	3 Alchil-tetrahidrofuranii au fost de asemenea studiați [91].
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	4	La eteri ciclici cu inel de șase atomi (tetrahidropirani) s-a efectuat analiza modurilor de vibrație și s-au făcut atribuții pentru conformația scaun a inelului [89].
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$	5	În hidroxi-eteri cu inel de șase atomi poate să apară o vibrație de deformare asociată din inel și grupa hidroxil.

Frevența  $\nu_{\text{OH}}$  a fost stabilită ca caracteristică unor tetrahidropirani și 1,3-dioxani [93]. Frevențele  $\nu_{\text{OH}}$  observate sînt redate în tabela 111.98.

Absența benzii  $\nu_{\text{OH}}$  asociat intramolecular din 1,4-tetrahidropiranol (fig. 111.76) constituie un argument pentru conformația scaun (203) a moleculei.

Formarea unei punți de hidrogen ar fi posibilă numai într-o conformație sau (203a) care, după cum se știe, este nefavorizată din punct de vedere termodinamic, rezultând că, în acest caz, energia furnizată de formarea unei legături

Tabela III.98

Frecvențe  $\nu(\text{OH})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în tetrahidropiranol și dioxanol [95]

Compusul	$\nu(\text{OH})$ liber	$\nu(\text{OH})$ asociat
1,1-Tetrahidropiranol (203)	3620	3604
1,3-Tetrahidropiranol (204, 205)	3635	3591
1,3-Dioxanol (206, 207)		

de hidrogen nu este suficientă pentru trecerea moleculei din forma scaun în forma bară.

La 1,3-tetrahidropiranol apar absorbții de OH în regiunea 3600-3650  $\text{cm}^{-1}$ , asociate intramolecular. Prin analogie cu ciclohexanolul, ar fi de așteptat ca grupa OH să ocupe poziția ecuatorială (204), această grupă nu poate forma însă o legătură de hidrogen intramoleculară decât într-o poziție axială (205). Într-adevăr, studiul celor două benzi arată că există un echilibru în care formele scaun cu OH ecuatorial și OH axial se află în proporție de circa 1:1. Rezultă de aici că energia legăturii de hidrogen este suficientă pentru a menține hidroxilul în poziție

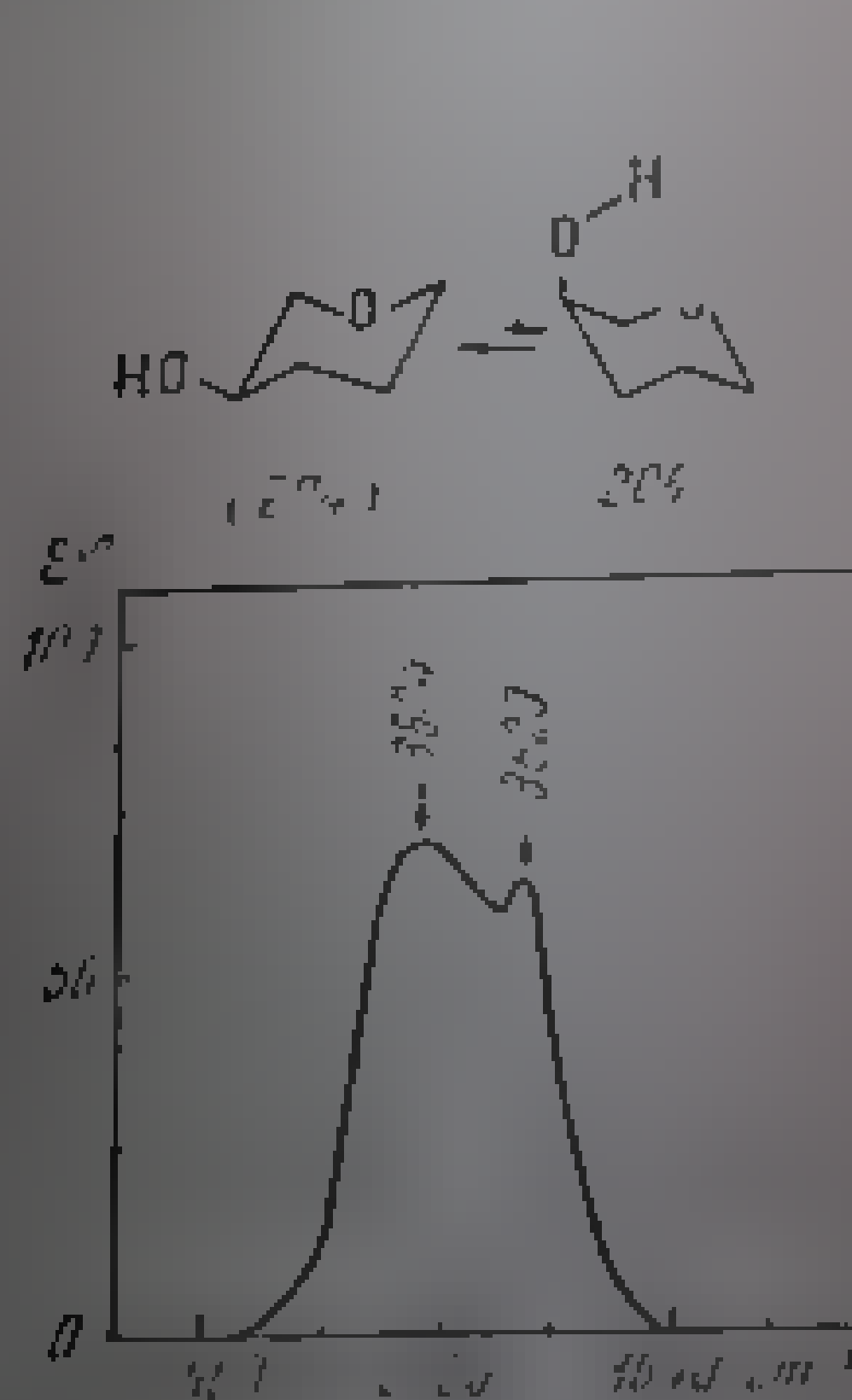


Fig. III. 76. Spectrul infraroșu al 1,3-tetrahidropiranolului în regiunea vibrației de valență O—H.

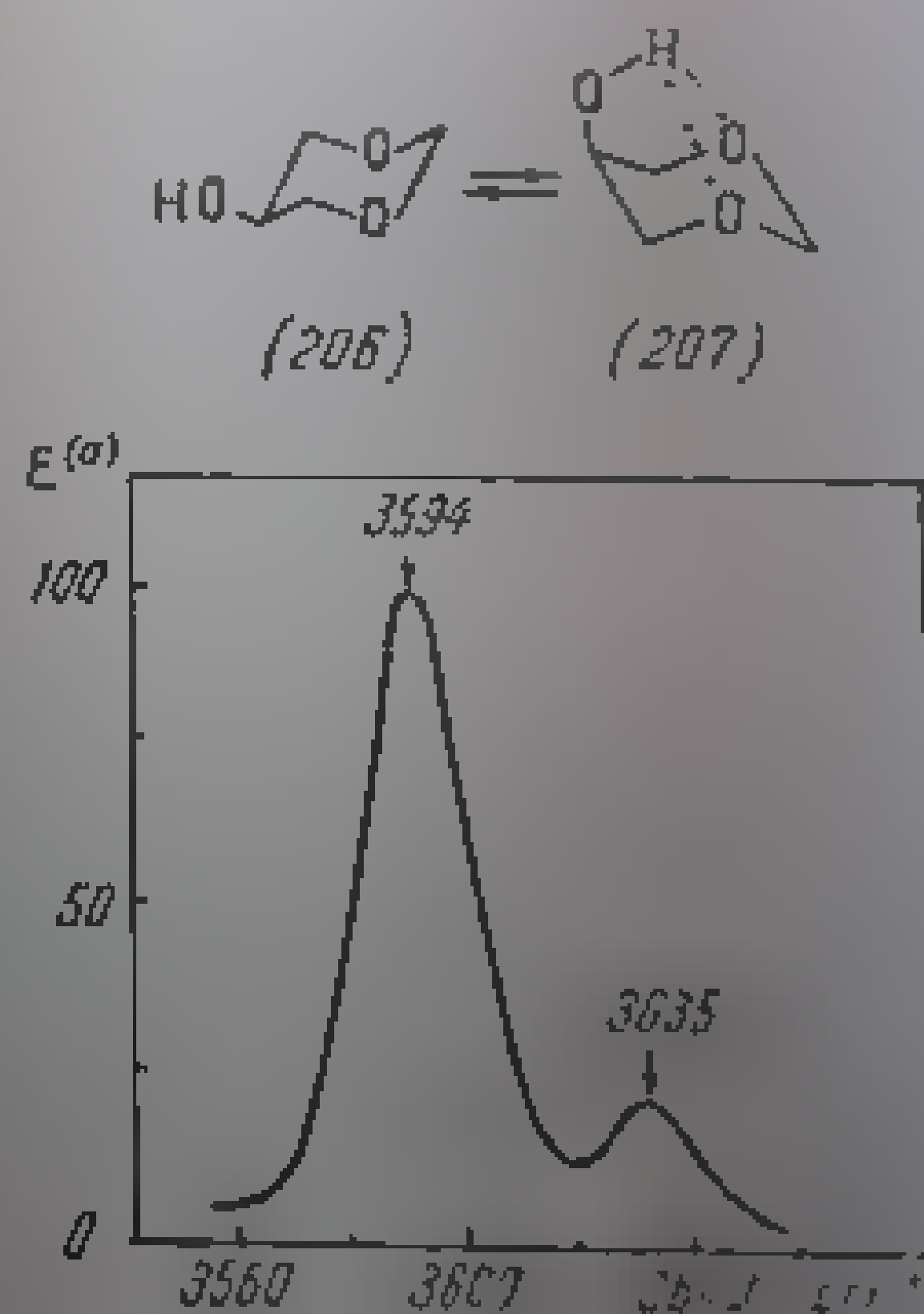
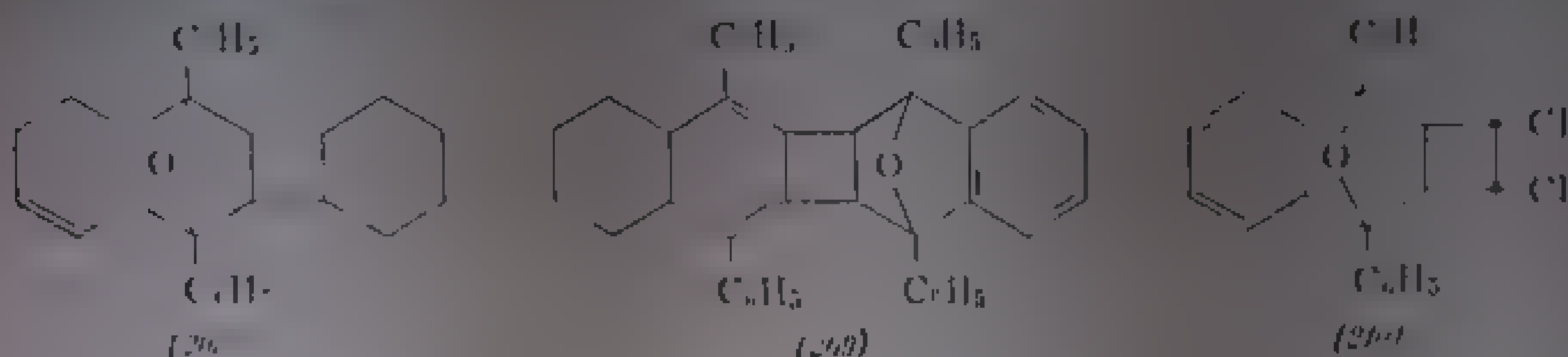


Fig. III. 77. Spectrul infraroșu al 5-hidroxi 1,3-dioxanolului în regiunea vibrației de valență O—H.

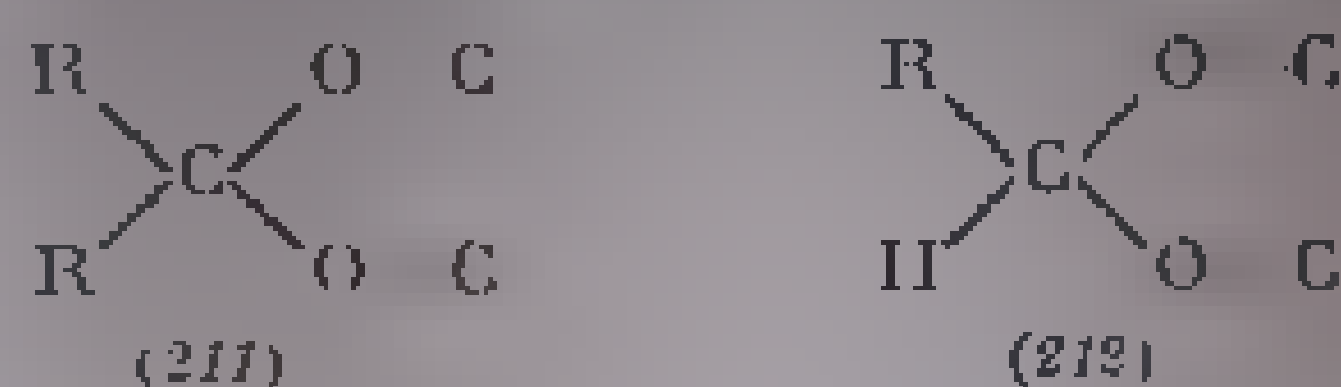
axială. În 1,3-dioxan-5-ol predomină forma scaun cu OH axial (207) (fig. III.77 [95]).

d. *Compusi cu punți oxidice.* În sistemele policiclice cu punți oxidice, frecvența legăturii C—O—C apare la 990-1020  $\text{cm}^{-1}$ .

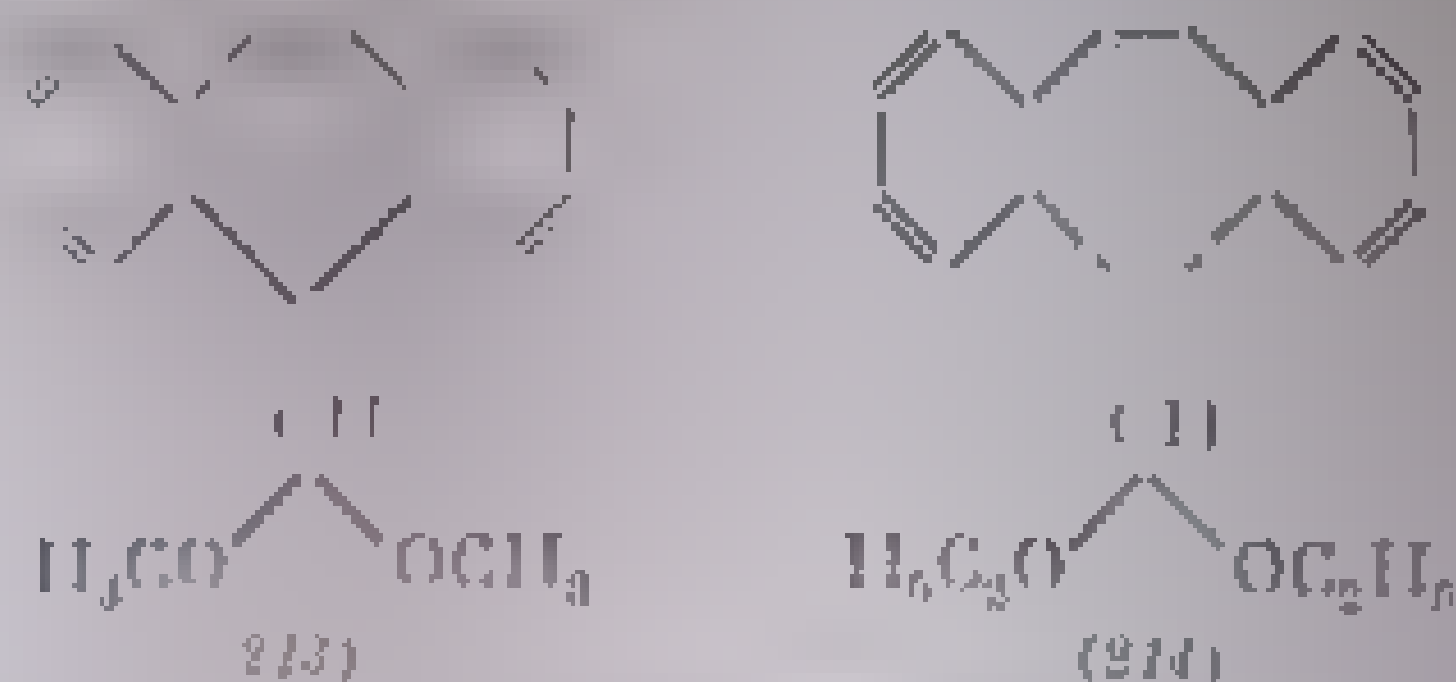
Într-o serie de compuși policiclici rezultați prin condensarea difenil-benzofuranului, redați mai jos, absorbția  $C=O-C$  apare la  $1020\text{ cm}^{-1}$  (208) [96],  $990-1000\text{ cm}^{-1}$  (209) [97] și  $1010\text{ cm}^{-1}$  (210).



a. *Cetali și acetali.* Spectrele infraroșu ale cetalilor și acetalilor, care sînt eteri cu două grupe aleoxi legate de același atom de carbon, prezintă un număr de 1-5 benzi, între  $1010$  și  $1200\text{ cm}^{-1}$  [98-100]. Într-o serie de cetali simpli apar patru benzi, la  $1158-1190$ ,  $1121-1143$ ,  $1063-1098$  și  $1038-1056\text{ cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor cuplate ale legăturilor  $C-O-C$  (211). Acetalii (212) au o bandă în plus la  $1105-1116\text{ cm}^{-1}$ .



Cetali ciclici și spirocetali din sapogeninele cu schelet steroidic se caracterizează prin mai multe benzi, între  $650$  și  $1350\text{ cm}^{-1}$  [101, 102]. Dimetil-acetalul (213) absoarbe la  $1070, 1088, 1112, 1125\text{ cm}^{-1}$ , iar dietil-acetalul (214), la  $1012, 1068, 1112, 1123, 1135, 1168\text{ cm}^{-1}$ .



În compuşii cu grupări  $C-O-C$  și  $C=O-C$ , acozide (care pot fi considerate cazuri particulare de acetali) este cuprinsă între  $1070$  și  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

#### b. Peroxizi și hidroperoxizi

Analiza infraroșie a peroxizilor și hidroperoxizilor este interesantă în infraroșu, deoarece legăturile  $O-O$  sînt foarte slabe și absorbția lor este în regiunile ultra-moleculare și sînt susceptibile de a fi perturbate de vibrațiile moleculare care însoțesc mișcările acestui schelet.

În regiunea  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  [103, 104] se constată că o bandă slabă în regiunea  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  corespunde vibrației legăturii  $O-O$  în hidroperoxizi; o astfel de bandă se găsește la aproximativ  $1000\text{ cm}^{-1}$  în peroxizi.

Absorbția  $O-H$  din hidroperoxizi ( $3450\text{ cm}^{-1}$ ) nu prezintă diferențe de spectru în funcție de tipul de alcool.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 1<sup>st</sup> ed., Methuen, London, 1958, p. 95 și lit. cit.
2. Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1938, 125.
3. Randall, H. M., Fuson, O., Low, J. C., *Determination of Organic Structure*, McGraw-Hill, New York, 1949, p. 149.
4. Fox, J. J., Martin, A. L., 119, *Revue de Chimie Organique*, 1960, p. 1.
5. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, J. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Interscience, Londra, 1956, vol. 5, p. 1.
6. Auel, L. A. L., Bavin, P. M. G., *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 191.
7. Brown, I. I., Rogers, M. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5400.
8. Glauz, A., Nenițescu, C. D., *Repubblica*, 1961, p. 1.
9. Jones, R. N., Sandorfy, C., *ibid* [5], p. 121.
- 9a. Pins, A., Murray, P. E., *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 191.
- 9b. Pineau, P., *Thèse de doctorat*, l'Université de Bordeaux, 1961.
- 9c. Neel, J., Pineau, P., Quivoron, G., *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 1.
- 9d. Villepin, J. de, Saumagne, P., Josien, M. L., *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 259, 1964, p. 365.
- 9e. Josien, M. L., *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 245.
- 9f. Pierrier-Datin, A., Saumagne, P., Josien, M. L., *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris*, 259, 1964, p. 1825.
- 9g. Rey Lafon, M., Lascombe, J., Josien, M. L., *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 193.
- 9h. Laurasan, J., Pineau, P., Josien, M. L., *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 215.
- 9i. Dos Santos, J., Pineau, P., Josien, M. L., *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 128.
10. von Schleyer, P. R., Griffin, D. S., Baeska, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 691.
11. Blomquist, A. T., Lalancette, L. A., *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2331.
12. Winstein, S., Lucas, H. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1939, p. 836.
13. Timmers, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3375.
14. Ciorănescu, I., Mihai, A., Mihai, G., Elian, M., Nenițescu, C. D., *Revue Roumaine de Chimie* 10, 1965, p. 175.
15. Trifan, D. S., Weimann, J. L., Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6506.
16. Huckel, W., Riad, Y., *Liebigs Ann. Chem.*, 637, 1960, p. 33.
17. Cole, A. R. H., *Applications of Infrared Spectroscopy*, In Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XI, Londra, Interscience, 1963, *Elucidation of Structure by Physical Methods*, parta I, p. 151.
18. Cole, A. R. H., Jefferts, R. R., Muller, G. T. A., *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1222.
19. Allsop, F. L., Cole, A. R. H., White, D. E., Wallis, R. L. S., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1808.
20. Cole, A. R. H., Muller, G. T. A., Thornton, D. W., Wallis, R. L. S., *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1218.
21. Huckel, W., Massner, P., *Liebigs Ann. Chem.*, 637, 1960, p. 48.
22. Wenger, W., *Phys. Rev.*, 31, 1940, p. 388, v. citat [21].
23. Jones, R. N., Sandorfy, C., *ibid* [5], p. 1310.
24. Bellamy, L. J., *ibid* [1], p. 168.
25. Ducloux, M., Lecomte, J., *Bull. Soc. Chim. France* (5), 10, 1913, p. 542.
26. Lecomte, J., *Le Rayonnement Infrarouge*, Paris, Gauthier-Villars, 1913, p. 146.
27. Zeiss, H. H., Tsuboi, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 867.
28. Cole, A. R. H., Jones, R. N., Dobrinet, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5571.



29. Furst, A., Kuhn, H. H., Seaton, R., Gunthard, H. H., *Bull. Chin. Acad.*, **35**, 1952, p. 951.
30. Rosenkranz, H., Zablów, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 904.
31. Weinstein, S., Holmes, N. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5502.
32. Litch, L. L., Rao, S. R., *Chemistry and Industry*, 1956, p. 251; *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5995; Litch, E., Linkaeb, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5986.
33. Pickering, R. A., Price, C. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 1934.
34. Gipe, A. G., Gleason, R. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 1928.
35. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, vol. II, New Jersey, Van Nostrand, Princeton, 1960, p. 541.
36. Plyter, E. K., *J. Research Nat. Bur. Standards*, **40**, 1952, p. 281 citat după [23].
37. Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 2492.
38. Badger, R. M., *J. Chem. Phys.*, **8**, 1940, p. 288.
39. Lord, R. C., Merrifield, R. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 166.
40. Litch, E. L., *Stereochemistry of Carbon Compounds*, New York, McGraw Hill Book Co., 1962.
41. Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 5950.
42. von Schleyer, P. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 1368.
43. von Schleyer, P. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 6691.
44. Kuhn, L. P., von Schleyer, P. R., Baillenger jr. W. F., Eber-son, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1964, p. 650.
45. Beckett, C. W., Pitzer, K. S., Spitzer, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1948, p. 2488.
46. Kuhn, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 1323.
47. Cole, A. R. H., Jeffries, P. R., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1391.
48. Ali, Md. E., Owen, L. N., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1061.
49. Ali, Md. E., Owen, L. N., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2119.
50. Hückel, W., Kraus, W., *Chem. Ber.*, **95**, 1962, p. 233.
51. Granger, R., Neu, P. L. G., Français, C., *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, p. 498.
52. Fox, J. J., Martin, A. E., *Proc. Roy. Soc., Londra*, **A 175**, 1941, p. 208.
53. Ingraham, L. L., Corse, J., Bailey, G. F., Stitt, F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1297.
54. Hershenson, L. N., Kelcham, R., Gutowsky, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1297.
55. Goddard, R. F., *Anal. Chem.*, **30**, 1958, p. 2009.
56. Goddard, R. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 4533.
57. Putnam, J. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 5100.
58. Ingold, C. K., *J. Chem. Soc.*, **80**, 1960, p. 111.
59. Senitescu, G. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1962, p. 2884.
60. Litch, E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 1620.
61. Litch, E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1110.
62. Litch, E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 1110.
63. Litch, E. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5113.
64. Litch, E. L., *J. Chem.*, **39**, 1961, p. 171, 181.
65. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
66. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
67. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
68. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
69. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
70. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
71. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
72. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
73. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
74. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
75. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
76. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
77. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
78. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
79. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
80. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
81. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
82. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
83. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
84. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
85. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
86. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
87. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
88. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
89. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
90. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
91. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
92. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
93. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
94. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
95. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
96. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
97. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
98. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
99. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.
100. Litch, E. L., *J. Chem.*, **38**, 1960, p. 91; Baker, A. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1960, p. 1110.

73. Briggs, L. H., Colebrook, L. D., Fales, H. M., Widman, W. C., *Anal. Chem.*, **29**, 1957, p. 101.
74. Henbest, H. B., Meakins, G. D., Nicholls, B., Taylor, K. J., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 112.
75. Wiberley, S. L., Bincer, S. C., Bauer, W. H., *Anal. Chem.*, **32**, 1960, p. 217.
76. Ory, H. A., *Anal. Chem.*, **32**, 1960, p. 509.
77. Barrow, G. M., Seales, S., *J. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1175.
78. Katritzky, A. R., Viallet, A. P., *Infrared Spectra*, in Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York: Academic Press, 1964, p. 1.
79. Lord, R. C., Nolin, B., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1956, p. 1111.
80. Tobin, M. C., *Spectrochim. Acta* **16**, 1960, p. 11.
81. Cole, A. R. H., citat [17], p. 111.
82. Patterson, W. A., *Anal. Chem.*, **26**, 1954, p. 1111.
83. Shreve, O. D., Heather, M. R., *Kolloid Z. u. Z. Polym.*, **231**, 1951, p. 277.
84. Field, J. E., Cole, J. O., Woodford, J. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 1238.
85. Bornstein, J., *Anal. Chem.*, **30**, 1958, p. 541.
86. Henbest, H. B., Millward, B. B., *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 575.
87. Campbell, T. W., *J. Org. Chem.*, **22**, 1957, p. 1000.
88. Palm, A., Bissell, E. R., *Spectrochim. Acta* **16**, 1960, p. 11.
89. Baggett, N., Barker, S. A., Foster, A. B., Moore, R. H., Whiffen, D. H., *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4565.
90. Tschamler, H., Voetter, H., *Monatsh. Chem.*, **83**, 1952, p. 302.
91. Stewart, J. E., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1960, p. 1165.
92. Katritzky, A. R., citat [78], p. 183.
93. Kyrkos, G., Menapace, H. R., Boord, C. E., *Anal. Chem.*, **31**, 1959, p. 222.
94. Quilico, A., Piozzi, F., Pavan, M., *Tetrahedron*, **1**, 1957, p. 177.
95. Barker, S. A., Brimacombe, J. S., Foster, A. B., Whiffen, D. H., Zweifel, G., *Tetrahedron*, **7**, 1959, p. 10.
96. Nenitzescu, C. D., Avram, M., Dinulescu, I. G., Mateescu, Gh., *Liebigs Ann. Chem.*, **635**, 1962, p. 79.
97. Avram, M., Mateescu, Gh., Dinu, D., Dinulescu, I. G., Nenitzescu, C. D., *St. și Cerc. chim.*, **9**, 1961, p. 435.
98. Bergman, E. D., Pinchas, S., *Rec. trav. Chim.*, **71**, 1952, p. 161.
99. Tschamler, H., Leutner, R., *Monatsh. Chem.*, **83**, 1952, p. 1502.
100. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [5], p. 441.
101. Jones, R. N., Katzenellenbogen, E., Dobriner, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 158.
102. Eddy, C. R., Wall, M. E., Scott, M. K., *Anal. Chem.*, **25**, 1953, p. 266.
103. Bellamy, L. J., citat [1], p. 120.
104. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [5], p. 443.

## CAPITOLUL 4

## COMBINAȚII ORGANICE ALE SULFULUI

Studiul spectroscopic al compușilor cu sulf a făcut obiectul unui număr mare de lucrări [1]. Frecvențele de grup și unele corelații stabilite sînt însă mai puțin satisfăcătoare decît la alte clase de compuși organici.

Benzile legăturii S—H au intensitate slabă, dar datorită poziției lor sînt ușor de identificat. Vibrațiile legăturii S—O provoacă absorbții intense

caracteristice a căror frecvență variază cu starea de oxidare a atomului de sulf, cum și cu natura substituenților. De exemplu se deosebesc ușor grupele  $\text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ . Substituenții nu dau loc la modificări suficient de pronunțate pentru a se putea stabili corelații precise. Pe baza comparării grupei  $\text{S}=\text{O}$  cu  $\text{C}=\text{O}$  s-au obținut indicații utile pentru stabilirea factorilor care influențează valoarea constantei de forță în cele două cazuri.

Legăturile simple  $\text{C}-\text{S}$  sau  $\text{S}-\text{S}$  produc absorbții slabe, cu frecvențe variabile, care au valoare redusă pentru determinări de structură moleculară.

### a. Tioalcooli, tiofenoli și tioacizi

a. **Legătura  $\text{S}-\text{H}$ .** Legătura  $\text{S}-\text{H}$ , caracteristică mercaptanilor și tiofenolilor, a fost identificată încă din primele lucrări de spectroscopie în infraroșu [2-4]. Se atribuie acestei vibrații o absorbție în regiunea  $2550-2600 \text{ cm}^{-1}$  [1,3]. Poziția benzii în această regiune depinde de natura radicalului de care este legată grupa  $\text{S}-\text{H}$ .

Alchil-mercaptanii absorb aproape de limita superioară a regiunii; tiofenolii, la mijloc, iar tioacizii au frecvența cea mai joasă. Intensitatea benzilor este slabă (aproximativ o zecime în comparație cu a vibrațiilor  $\text{OH}$ ) [5]. Între alchil-mercaptani nu s-au observat asociații prin legături de hidrogen [6,7]. Frecvența nu variază la trecerea de la gaz la lichid sau soluție [3]. Asocierea grupei  $\text{SH}$  din mercaptani cu atomi de  $\text{N}, \text{S}, \text{O}$  nu duce la deplasări mai mari de  $10-20 \text{ cm}^{-1}$  [8]. Tiofenolii formează asociații cu piridina, picolina sau cu sulfoxizi; în aceste cazuri, frecvența scade sensibil [9, 10].

În tabela III.99 se prezintă frecvențele benzilor de asociere  $\nu\text{SH}$  și  $\nu\text{OH}$ , care s-a deplasat  $\Delta\nu$  la amestecarea de tiofenol și fenol cu diferiți sulfoxizi.

Tabela III.99

$\nu\text{SH}$  și  $\nu\text{OH}$  în amestecuri de sulfoxizi cu tiofenoli sau fenoli

Sulfoxid	Tiofenol		Fenol	
	$\nu\text{SH}$	$\Delta\nu$	$\nu\text{OH}$	$\Delta\nu$
Dietil-sulfoxid	2488	97	3235	385
Ditil-fenil-sulfoxid	2515	70	3285	175
Difenil-sulfoxid	2537	48	3320	100

se observă că tiofenolul în dialchil-sulfoxizi prezintă deplasări de aproximativ  $100 \text{ cm}^{-1}$  față de valoarea în alchil-sulfoxizi,  $\Delta\nu$  scade la  $70 \text{ cm}^{-1}$ , iar la dialchil-sulfoxizi, la  $48 \text{ cm}^{-1}$ . Asocierea puternică a sulfoxizilor, în comparație cu alchil-sulfoxizii, este datorată, în parte, în mod explicit, numai pe baza polarității legăturii  $\text{S}=\text{O}$  [1]. Acidul tiooctic nu este asociat și valoarea  $\nu\text{SH}$  în starea de  $\nu\text{SO}$ , la lichid sau soluție este aceeași. Acidul dodecic este în schimb asociat; frecvența  $\nu\text{SH}$  scade cu  $80 \text{ cm}^{-1}$  la trecerea de la lichid la soluție [11]. Grupa  $\text{SH}$  produce asocieri puternice cu legăturile  $\text{P}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ , deplasându-le la valori de  $110 \text{ cm}^{-1}$  [12].

Intensitatea absorbției SH nu este mare și, deoia, în soluții diluate este dificil de identificat. În compuși care conțin și grupe COOH, banda este acoperită de absorbția carboxilului din această regiune.

Studiul izomeriei conformaționale a alchil-tioalcoolilor,  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ , în stare solidă, are conformația *trans*, dar în soluție apar în echilibru între conformații *anti* și *gauche* [13]. În di-(alchil-tio) etan, pe măsura creșterii dimensiunii alchilului, predomină forma *anti* [13].

b. **Legătura C—S.** Benzile legăturilor C—S apar la  $600-700\text{ cm}^{-1}$ , sînt însă slabe și au poziții variabile [14]. În compuși aromatici determinarea este mai dificilă din cauza absorbțiilor vibrațiilor de deformație din planului ale inelului aromatic care apar în această regiune. În mercaptanul absoarbe la  $705\text{ cm}^{-1}$ , iar etilmercaptanul, la  $660\text{ cm}^{-1}$ . În tinerii superiori, atribuțiile sînt nesigure și pot să variază în funcție de o serie omologă de compuși cu sulf.

Pe baza comparării spectrelor infraroșu și Raman ale unui număr mare de tioalcooli, tioeteri și disulfuri s-a propus o clasificare a absorbțiilor după natura radicalului alchil legat de sulf. Frecvența scade la trecerea de funcți captați la tioeteri și disulfuri [7]. La mercaptan, frecvența scade în ordinea alchil primar, secundar și terțiar și abaterile de la valorile menționate nu depășesc  $10\text{ cm}^{-1}$  la un număr mare de compuși.

		$\text{cm}^{-1}$
Alchil primar	$\text{CH}_3-\text{S}-$	685—705
	$\text{RCH}_2-\text{S}-$	630—660
Alchil secundar	$\text{R}_2\text{CH}-\text{S}-$	600—630
Alchil terțiar	$\text{R}_3\text{C}-\text{S}-$	570—600

Derivații ciclohexanului nu se încadrează în această clasificare.

În compuși nesaturați cu dubla legătură în  $\alpha, \beta$ - față de legăturile C—S, frecvența scade cu aproximativ  $60\text{ cm}^{-1}$  și se remarcă o creștere a intensității benzii.

c. **Legătura S—S.** Legătura S—S este reprezentată în infraroșu de o absorbție slabă (este intensă în Raman) [14]. În disulfurile de alchil,  $\text{CH}_3-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$  sau  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ , acestor legături i se atribuie o bandă slabă la  $450-550\text{ cm}^{-1}$  [1], iar în diciticlohexil-derivat, la  $510\text{ cm}^{-1}$  [7]. În disulfuri aromatice, banda de asemenea slabă, apare la  $430-490\text{ cm}^{-1}$  [15]. Aceste absorbții sînt lipsite de valoare analitică.

### b. Tioetone, Tioamide

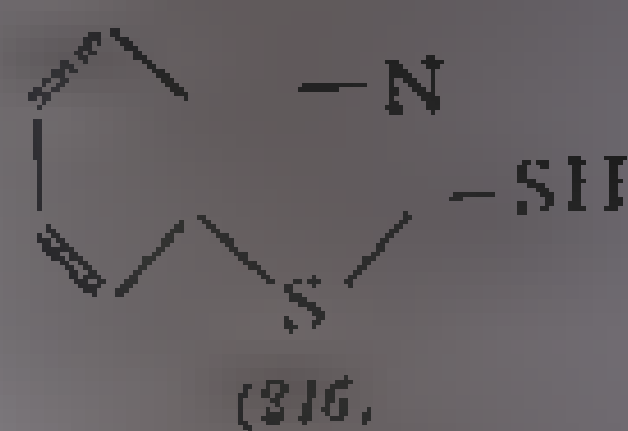
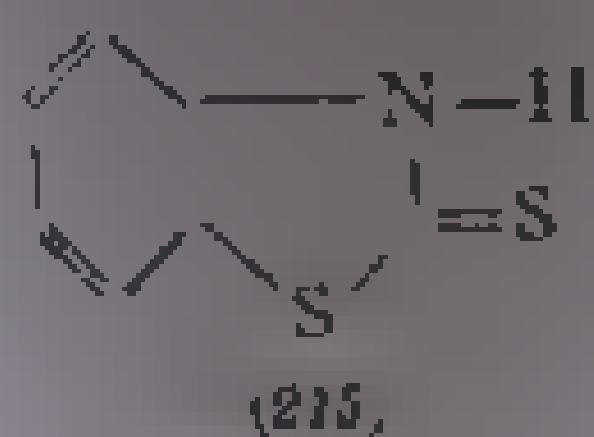
Legătura C—S din tioetone nu poate fi identificată cu aceeași ușurință ca legătura C—O din cetone.

În dialchil-tioetonele simple nu s-au putut identifica benzile corespunzătoare vibrațiilor C—S [7]. Acest fapt este explicabil prin ușurința cu care tioetonele se polimerizează trecînd în trimeri [16].

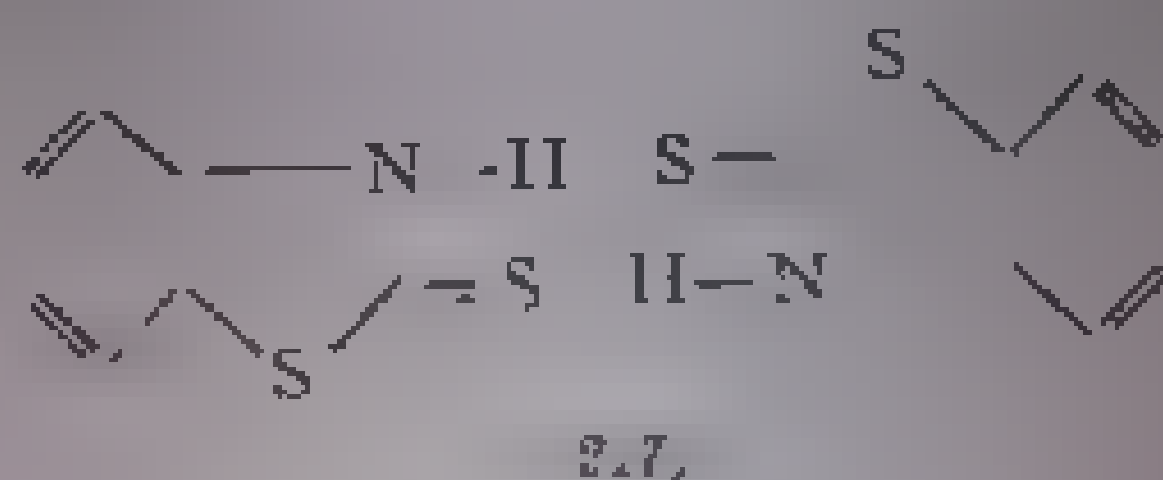
În tiobenzofenonă,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_5$ , în care reactivitatea grupe C—S este slabă, legătura C—S a formei monomer dă loc unei absorbții la  $1667\text{ cm}^{-1}$  [1].

La tioamide, banda  $C=S$  apare între  $1000$  și  $1400\text{ cm}^{-1}$ , în funcție de structură [1]. Tioacetamida  $CH_3-C(=S)-NH_2$  absoarbe la  $1310\text{ cm}^{-1}$ , iar tio-caprolactama, la  $1117\text{ cm}^{-1}$ . Frecvența scăzută sugerează contribuția mare a structurii polare  $\dot{N}-C-S$ . Acestei structuri i s-a atribuit și o bandă la  $1480\text{ cm}^{-1}$  [17]. Unii autori au atribuit vibrației  $C-N$  o bandă la  $1300\text{ cm}^{-1}$ , care implică un caracter pronunțat de dublă legătură  $C-N$  și deci o frecvență joasă pentru  $C-S$ .

Tautomeria tion-tiolică din tioamide a fost demonstrată chimic prin izolarea  $N$ -alchil și  $S$ -alchil-derivaților [18].



În spectrele infraroșii nu există dovezi pentru structurile (215) și (216), deoarece nu apar absorbții  $NH$  (215) sau  $SH$  (216). Faptul a fost explicat prin stabilirea unor legături de hidrogen între grupele  $SH$  și  $NH$  care determină o asociație dimeră (217) [1,19].



### c. Sulfoxizi

Sulfoxizi reprezintă o stare intermediară de oxidare între tioeteri,  $R-S-R$ , și sulfone,  $R-SO_2-R$ .

Structura electronică a legăturii sulf-oxigen din sulfoxizi poate fi reprezentată prin structurile limită (218) și (219) [20].



Structura electronică limită (218) este favorizată de substituenți electronici care pot fi atrași de către  $O^-$ . Într-o măsură, vibrația de valență  $S-O$  este dusă la o frecvență mai joasă datorită electronegativității oxidului de sulfură. Este de remarcat că legătura  $C-S$  din diaril-sulfoxizi este mai scurtă cu  $0,01\text{ Å}$  decât în cazul sulfoxizilor, ceea ce implică un caracter slab de dublă legătură. Această diferență este datorată rezonanței între structurile (220) și (221).



În dizolvanți inerti ( $CCl_4$ ), sulfoxizii au o bandă intensă la  $1050 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  [19]. Prin comparație cu frecvența fundamentală din monoxidul de sulfură ( $1121\text{ cm}^{-1}$ , [21]) banda corespunde fără îndoială vibrației de valență a legăturii

S. O. Frecvența este deosebit de constantă în sulfoxizii în care R este un rest alchil, cicloalchil, aril și alil (tabela III 100) [15,19,23].

La trecerea de la starea solidă la lichid sau soluție diluată în  $\text{CCl}_4$  sau  $\text{CS}_2$ , inert deplasările sunt de aproximativ  $10-20\text{ cm}^{-1}$  [1,24].

Frecvențe ( $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu\text{S}=\text{O}$  în sulfoxizi [15, 19, 22]

Sulfoxidul	Soluție în $\text{CCl}_4$	Solid
Dimetil-sulfoxid	1050	1045
Dietil-sulfoxid	1050	1045
Ciclohexil metil sulfoxid	1050	1040
Fenil-metil-sulfoxid	1050	1035
Difenil-sulfoxid	1050	1035
Dialil sulfoxid	1050	1045
Metil metilil-sulfoxid	1061	1061

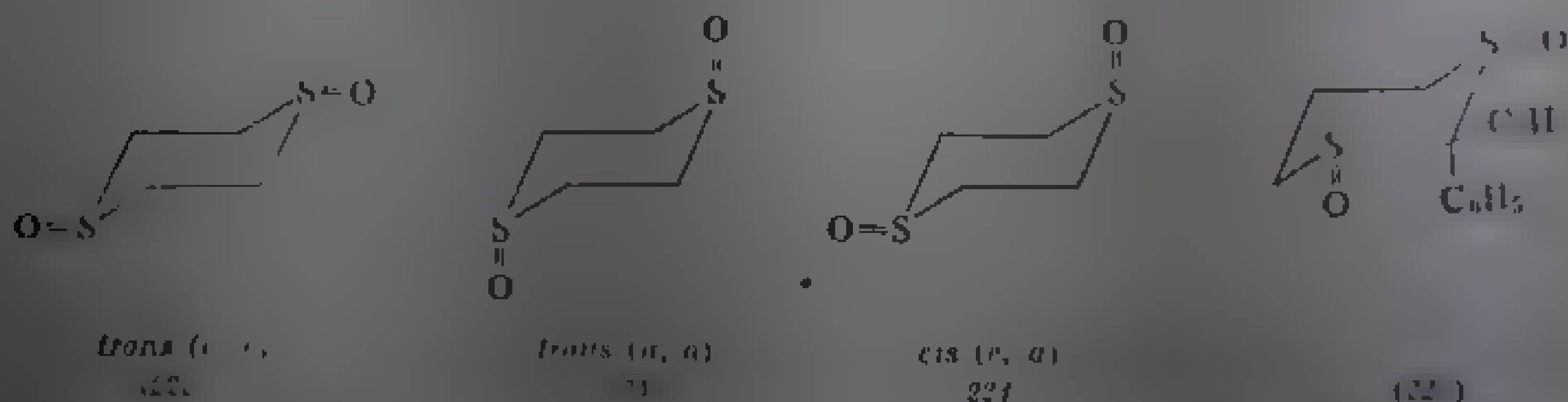
Deplasări mai mari, spre frecvențe mai joase, se observă în solvanți donori de protoni, ca de exemplu, tiofenoli sau chiar  $\text{CHCl}_3$ , care se asociază cu legătura polară  $\text{S}=\text{O}$  [1,23].

La sulfoxizi, spre deosebire de compuși carbonilici, nesaturarea în pozițiile  $\alpha,\beta$  sau prezența unui inel aromatic în vecinătatea grupului  $\text{S}=\text{O}$  nu provoacă o scădere a frecvenței. Aceasta se datorește faptului că în dispunerea geometrică a grupelor legate de sulf, substituentul nu se află în același plan cu  $\text{S}=\text{O}$ , ca în compușii cu grupa  $\text{C}=\text{O}$  și deci nu are loc o conjugare normală cu electronii  $\pi$ . Din spectrele ultraviolete [25] și din măsurări de intensitate în infraroșu [26] rezultă totuși o oarecare conjugare.

În sulfoxizii ciclici cu inel de șase atomi, prin analogie cu forma scaun a ciclohexanului, se poate face o distincție între conformațiile axiale și cele ecuatoriale (222)–(224).

În 1,4-ditian-1,4-dioxid, frecvența vibrației  $\nu\text{S}=\text{O}$  cu orientare ecuatorială este mai înaltă decât a legăturii cu orientare axială (v. legăturile  $e$  și  $a$  din ciclohexanoli).

Se admite pentru  $\alpha$ -1,4-ditian-1,4-dioxid o configurație diaxială (223) cu frecvența de  $1020\text{ cm}^{-1}$ ; grupa  $\text{S}=\text{O}$  ecuatorială absoarbe la  $1032-1017\text{ cm}^{-1}$ . Se admite pentru forma  $\beta$  a acestui compus conformația  $e,a$  (221) [27].



2,2-Difenil-1,3-ditian-1,3-dioxidul (225) are frecvența  $\text{S}=\text{O}$  ecuatorială la  $1085\text{ cm}^{-1}$ , iar cea axială, la  $1060\text{ cm}^{-1}$  [28].



#### d. Acizii sulfinici și derivați

Acizii sulfinici,  $R-SO_2-OH$ , prezintă o bandă intensă la  $1090\text{ cm}^{-1}$  [29].

a. **Esterii acizilor sulfinici.** În esterii  $R-SO_2-OR'$ , frecvența crește față de cea din acidul sulfinic liber. În acești compuși absorbția de la  $1130\text{ cm}^{-1}$  se atribuie grupei  $S-O$ .

b. **Clorurile acizilor sulfinici**  $R-SO_2-Cl$ . Prin legarea unui atom de clor, electronegativ, la atomul de sulf frecvența crește față de acizi cu circa  $60\text{ cm}^{-1}$  ajungând la  $1150\text{ cm}^{-1}$  [29]. Efectul  $-I$  al clorului rezultă din compararea cu sulfoxizii ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ), în care  $R'-$  alchil (efect  $+I$ ). În cloruri, structura (226) are o contribuție mărită față de structura dipolară (227) din sulfoxizi.



c. **Ionul de sulfinat.** Ionul  $RSO_3^-$  prezintă două benzi, la  $1020$  și  $980\text{ cm}^{-1}$  [29]. Micșorarea frecvenței și dedublarea benzii în anionul acidului sulfinic față de acidul liber poate fi atribuită unei conjugări interne (prin analogie cu ionul carboxilat  $COO^-$ ).

#### e. Derivații acidului sulfuros.

a. **Esterii acidului sulfuros** (sulfiți). Acești esterii conțin grupa  $S-O$  legată de doi atomi de oxigen (cu efect  $-I$ ), ceea ce determină o creștere a frecvenței față de derivații acidului sulfinic.

1. **Sulfitu de alchil.** Primul termen al seriei, dimetil-sulfitul, are frecvența puțin mai mică, și anume de  $1213\text{ cm}^{-1}$  (după alți autori [31]  $1220\text{ cm}^{-1}$ ) față de absorbția obișnuită a grupei  $S-O$  de  $1200 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  [30].

Tabela III. 101

Frecvențe  $\nu_{S=O}$  în sulfiți  $RO-SO-OR'$  [30]

R	R'	$\nu_{S=O}$ (în $CCl_4$ ), $\text{cm}^{-1}$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1213, 1208 (1220, 1205) <sup>1</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1205
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1205
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1202
	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1205, 1200
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1198
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1217

După [3].

În  $C_6H_5-O-SO_2-O-C_6H_5$  grupa fenil mărește frecvența  $S-O$  la  $1245\text{ cm}^{-1}$  (tabel III.101).

2. **Sulfiți ciclici.** Sulfiții ciclici (ditiolanii) absorb între  $1210$  și  $1220\text{ cm}^{-1}$  [28,30]. Nu s-au observat diferențe mai mari de câțiva  $\text{cm}^{-1}$  între sulfiți cu inel de 5, 6 și 7 atomi. Sunt însă unele indicații că 1,3-disulfiți cu inel de cinci

atomii au frecvența cu puțin mai înaltă decât celalți sulfuri [19,28].

Faptul că frecvența  $S=O$  nu este modificată la micșorarea dimensiunii moleculare în aceste sisteme tensiunea se repartizează în alte legături datorită faptului că  $>S=O$  rămâne, practic, neschimbat [1].

b. Halogenurile acidului sulfuros. Grupul de halogen este legat de atomul de sulfură de clor legați de grupa  $S=O$ , are frecvența la  $1231\text{ cm}^{-1}$  [19]. În sulfonatural,  $SO_2F_2$ , atomul de fluor, mare electronegativitate, crește frecvența legăturii duble  $S=O$  și frecvența crește la  $1321\text{ cm}^{-1}$  [37].

### f. Sulfone

Sulfonele conțin grupa  $SO_2$  legată de doi atomi de carbon [19,28].

Grupa sulfonil  $-SO_2-$ , mult discutată, are caracteristici intermediară între reprezentările (228) și (229) [19].



Grupa  $SO_2$  (comparată cu bioxidul de sulf) [36,37], prezintă două benzi intense, corespunzătoare modurilor de vibrație simetrică ( $\nu_1$ ) și asimetrică ( $\nu_3$ ) [19,37,37a] (fig. III.78).

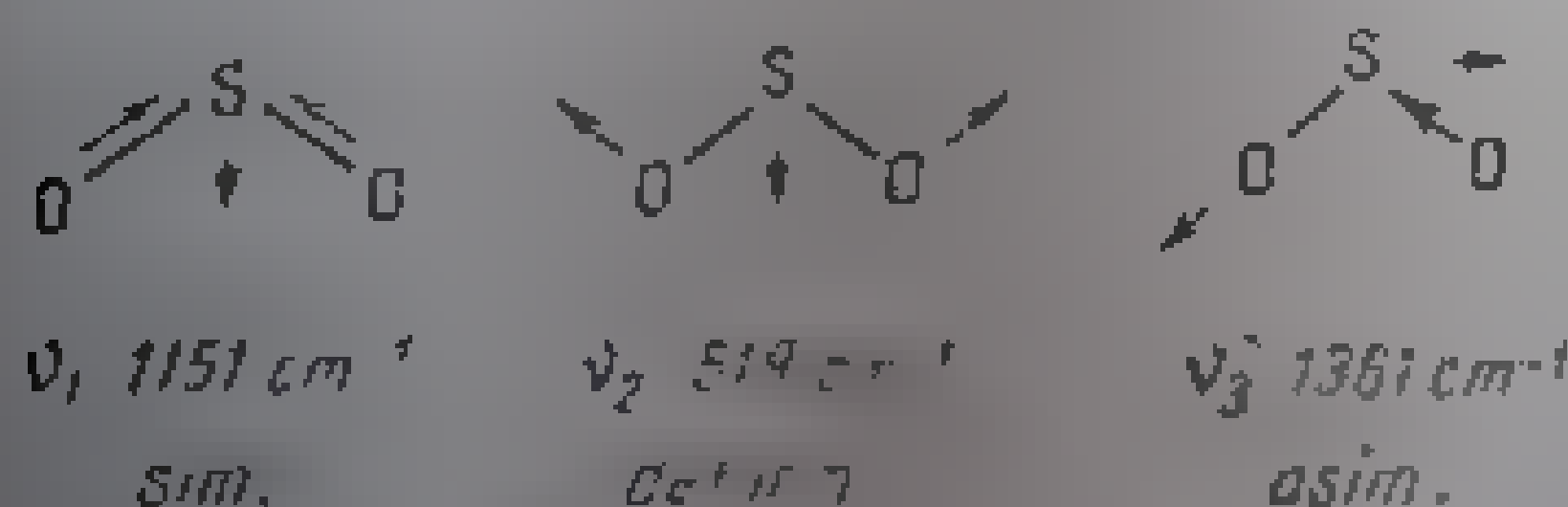


Fig. III. 78. Modurile normale de vibrație ale grupei  $SO_2$ .

Vibrației simetrice i se atribuie o bandă la  $1140-1160\text{ cm}^{-1}$ , iar celei asimetrice, la  $1300-1350\text{ cm}^{-1}$  [37], (tabela III.102). În bioxidul de sulf, cele două vibrații au frecvența de  $1151$  și  $1361\text{ cm}^{-1}$  [36]. S-a stabilit că între  $\nu_{SO_2\text{ asim}}$  și  $\nu_{SO_2\text{ sim}}$  există o relație liniară [38,39].

Tabela III.102

Sulfoni	Frecvențe $\nu_{SO_2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) în sulfone					
	$\nu_{SO_2\text{ sim}}$			$\nu_{SO_2\text{ asim}}$		
	Soluție în $CCl_4$	Lichid	Solid	Soluție în $CCl_4$	Lichid	Solid
Ciclohexil metil-	1144	1138	—	1321	1309	—
Diciclohexil-	1130	—	1124	1312	—	1299
Fenil metil-	1160	1155	1150	1334	1318	1293
Difenil-	1164	—	1151	1336	—	1313
Metil alil-	1130	—	—	1307	—	—
Metil vinil-	1139	—	—	1312	—	—
Fenil-vinil-	1153	—	—	1325	—	—

În soluție, sulfonele absorb la frecvențe mai înalte (cu  $10-20\text{ cm}^{-1}$ ) decât în stare solidă [19,28].

Astfel, difenil-sulfona are banda vibrației simetrice la  $1161\text{ cm}^{-1}$  în tetraclorură de carbon și la  $1151\text{ cm}^{-1}$  în stare cristalină; banda vibrației asimetrice apare în  $\text{CCl}_4$  la  $1336\text{ cm}^{-1}$ , iar în stare solidă, la  $1313\text{ cm}^{-1}$ .

La o serie de disulfone ciclice [28], vibrația  $\text{SO}_2$  simetrică este de  $1133$ – $1156\text{ cm}^{-1}$  în cloroform și  $1129$ – $1149\text{ cm}^{-1}$  în stare solidă; banda  $\nu\text{SO}_2$  asim apare la  $1316$ – $1353\text{ cm}^{-1}$  în  $\text{CHCl}_3$  și la  $1285$ – $1339\text{ cm}^{-1}$  în stare solidă. Diferențele nu depășesc, în acest caz,  $10\text{ cm}^{-1}$ .

Disulfonele aromatice au frecvența și intensitatea benzilor puțin mai înalte decât cele alifaticе ( $1155$ – $1165\text{ cm}^{-1}$ ), fapt care a fost atribuit de unii autori [26] unei conjugări între grupa  $\text{SO}_2$  și inelul aromatic. Totuși, din alte lucrări nu rezultă acest fapt [19, 40, 41]. Grupa sulfonică influențează în schimb puternic legătura  $\text{C}-\text{C}$  [40] (v. mai departe).

În difenil-sulfone substituite cu grupe  $\text{OH}$  în poziția *orto* față de grupa  $\text{SO}_2$  se observă o micșorare a frecvenței de vibrație simetrică a grupei  $\text{SO}_2$ , care în compușii substituiți în poziția *para* apare la  $1150\text{ cm}^{-1}$ ; de asemenea scade și frecvența grupei  $\text{OH}$ , ca dovadă a unei asocieri intramoleculare slabe [42]. Sint concludente variațiile frecvențelor ( $\text{cm}^{-1}$ ) din următorii compuși (230)–(233):

			$\nu\text{SO}_2$	$\nu\text{OH}$ neasociat	$\nu\text{OH}$ asociat
(230)	<chem>OC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=CC=C2</chem>	$(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	1151	3590	3383
(231)	<chem>COC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=CC=C2</chem>	(ulei de parafină)	1150	—	—
(232)	<chem>OC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=CC=C2</chem>	$(\text{CCl}_4)$	1138	—	3292
(233)	<chem>OC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=CC=C2</chem>	$(\text{CCl}_4)$	1133	—	3292

Fig. 1. 1—233. — și în continuare

11. Frecvențele acizilor sulfonici. În grupa  $-\text{SO}_2\text{X}$ , prezența atomului de halogen are o influență asupra poziției și intensității a frecvenței vibrațiilor  $\text{SO}_2$ . În sulfonamida  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  se observă o frecvență de  $1170 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ , iar în sulfonatul  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$  de  $1170$ – $1173\text{ cm}^{-1}$ . Benzoil-sulfoclorura are frecvența vibrației simetrice  $\nu\text{SO}_2$  mai înaltă ( $1185\text{ cm}^{-1}$ ), iar a celei simetrice, mai scăzută ( $1310\text{ cm}^{-1}$ ) (vezi tabelul III.103).

12. Frecvențele acizilor sulfonici  $\alpha$ -halogenați [45].

La sulfonatul  $\text{CH}_2\text{F}_2$  mai puternic al fluorului, față de atomul de clor duce la deplasarea benzilor spre frecvențe mai înalte. Astfel, metan-sulfofluorura absoarbe la  $1220$  și  $1449\text{ cm}^{-1}$  [1, 45]. Cazul extrem îl prezintă fluorura de sulfură cu  $\nu\text{SO}_2$  asim la  $1302\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{SO}_2$  sim la  $1269\text{ cm}^{-1}$  (v. și halogenurile acizilor carboxici și ale acidului carbonic).

Tabela III.103

Frecvențe  $\nu\text{SO}_2$  în halogenurile acizilor sulfonici

Sulfohalogenuri	$\nu\text{SO}_2$ , $\text{cm}^{-1}$		Bibliografie
	sim	asim	
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	1175	1372	(31)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	1167	1385	(31)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	1187	1375	(31)
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1166	1375	(31)
$\text{ClO}_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{Cl}$	1162	1375	(31)
$\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{Cl}$	1183	1375	(31)
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{J}$	1220	1441	(31)
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	1205	1441	(31)
$\text{SO}_2\text{F}_2$	1275	1450	(45)

b. **Amidele acizilor sulfonici**  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}')_2$ . Sunt puține lucrări care prezintă spectrele infraroșii ale acestor compuneri. În general, amidele sulfonice prezintă două absorbții intense la 1160–1180  $\text{cm}^{-1}$  și 1330–1360  $\text{cm}^{-1}$  datorate vibrațiilor simetrice și asimetrice ale grupei  $\text{SO}_2$ . Frecvența vibrației simetrice variază puțin în funcție de natura grupului  $\text{R}$  și este mai solidă la soluție; frecvența vibrației asimetrice este puțin mai sensibilă la variații [1,40]. De remarcat că cele două frecvențe sunt mai înalte decât la sărurile sulfonice (contrar sensului deplasărilor care au loc în amide).

c. **Esterii acizilor sulfonici**  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{OR}'$ . Vibrația  $\nu\text{SO}_2$  simetrică produce o absorbție intensă între 1145 și 1200  $\text{cm}^{-1}$ , în cea asimetrică, între 1330 și 1420  $\text{cm}^{-1}$  [31,44,47] (tabela III.104).

Tabela III.104

Frecvențe  $\nu\text{SO}_2$  în esterii acizilor sulfonici

Compusul	$\nu\text{SO}_2$ , $\text{cm}^{-1}$		Bibliografie
	sim	asim	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_3$	1176	1351, 1370	(31)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	1176	1351, 1370	(31)
$\text{CH}_3\text{OO}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_3$	1158	1347	(44)
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OR}$	1170–1192	1350–1375	(47)

d. **Acizii sulfonici și săruri**  $\text{RSO}_3\text{H}$  și  $\text{RSO}_3^-$ . Există puține lucrări privitoare la spectrele infraroșii ale acizilor sulfonici. Pentru identificare au fost propuse benzile din regiunile: 1150–1260, 1010–1080 și 600–700  $\text{cm}^{-1}$  [18].

În tabela III.105 sunt redată vibrațiile  $\nu\text{SO}_2$  sim și  $\nu\text{SO}_2$  asim pentru o serie de acizi monosulfonici și monosulfonați [49], acizi disulfonici și disulfonați [41].

Tabela III.105

Frecvențe  $\nu\text{SO}_2$  în acizi sulfonici și în sulfonați

Compusul sulfonic	$\nu\text{SO}_2$ , $\text{cm}^{-1}$		Compusul sulfonic	$\nu\text{SO}_2$ , $\text{cm}^{-1}$	
	sim	asim		sim	asim
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	1059	1190	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3\text{Na}$	1044	1176
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	1031	1274	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SO}_3\text{Na}$	1044	1172
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	1053	1195	$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3\text{Na})_3$	1046	1200
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$	1042	1279	$(\text{CH}_2)_5(\text{SO}_3\text{K})_2$	1041	1205
$\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2$	1042	1183	$(\text{CH}_2)_3(\text{SO}_3)_2\text{Ca}$	1050	1190
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	1053	1176	$(\text{CH}_2)_5(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$	1037	1190
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	1048	1182			

*b. Influența atomului de sulf asupra vibrației legăturilor vecine din radicalul hidrocarbonat*

**a. Legătura C—H.** Vibrațiile de valență ale grupelor  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  legate de atomul de sulf nu suferă deplasări de frecvență suficient de mari pentru a putea folosi la identificare. Vibrația de valență asimetrică a grupei  $\text{CH}_3$  are frecvența  $2960-2969\text{ cm}^{-1}$ ; se remarcă sulfatul de etil cu frecvențe de  $2970-2980\text{ cm}^{-1}$ . Frecvența vibrației simetrice este de  $2880\text{ cm}^{-1}$  pentru grupa  $\text{CH}_3$  și  $2861\text{ cm}^{-1}$  pentru  $\text{CH}_2$ .

Intensitățile benzilor sînt puțin mai mari față de cele din hidrocarburi.

Vibrația de deformare simetrică a grupei  $\text{CH}_3$  legată de sulf scade la circa  $1320\text{ cm}^{-1}$  deci cu aproximativ  $60\text{ cm}^{-1}$  față de frecvența  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$  din hidrocarburi [1,50-52]. Absorbțiile au loc în  $\text{CH}_3\text{SH}$  la  $1335\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  la  $1309$  și  $1331\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{SC}_2\text{H}_5$  la  $1323\text{ cm}^{-1}$ , în  $\text{CH}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$  la  $1315\text{ cm}^{-1}$  și în  $\text{CH}_3\text{SC}(\text{CH}_3)_3$  la  $1316\text{ cm}^{-1}$ . În catene ramificate apar două absorbții, dintre care numai prima este caracteristică [1-52]. În grupa  $(\text{CH}_3)_2\text{CHS}$  absorbția are loc la  $1365$  și  $1380\text{ cm}^{-1}$ , iar în  $(\text{CH}_3)_3\text{CS}$  la  $1365$  și  $1390\text{ cm}^{-1}$ .

Vibrațiile de deformare ale grupei  $\text{CH}_2$  au loc la frecvențe de  $1450\text{ cm}^{-1}$  în compuși cu grupa  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ ; în majoritatea cazurilor, banda nu se distinge de aceea a vibrației asimetrice a grupei  $\text{CH}_3$ . În cazul în care absorbțiile se pot deosebi, se atribuie banda cu frecvență mai joasă vibrației de deformare  $\text{CH}_2$  și cea cu frecvență mai înaltă, vibrației de deformare  $\text{CH}_3$  asim [1].

Între  $900$  și  $1100\text{ cm}^{-1}$  apar absorbții intense care au fost atribuite altor moduri de vibrație din compuşii cu sulf aparținînd diferitelor clase [1,51].

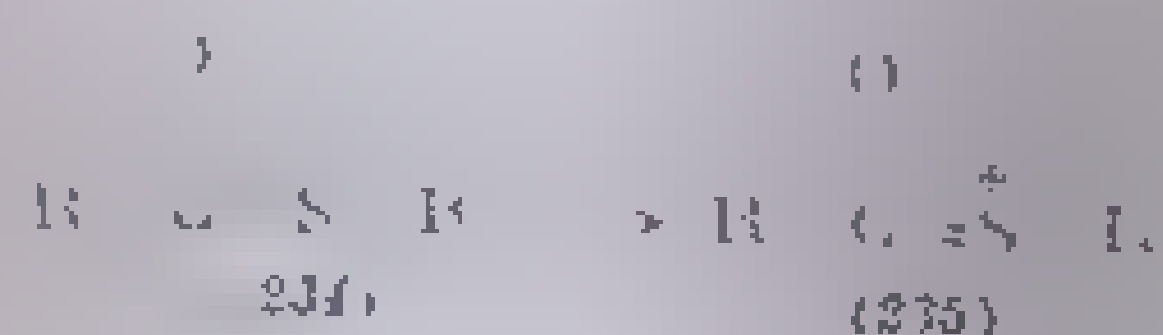
**b. Legătura C—C.** Absorbția  $\nu\text{C}-\text{C}$  are loc la circa  $1580\text{ cm}^{-1}$ , deci la o frecvență apreciabil mai joasă decît cea obișnuită chiar și pentru dublele legături conjugate [1]. Nu sînt date suficiente pentru a se afirma că este un lucru general.

Frecvența  $\text{C}-\text{H}$  de deformare pare să nu fie influențată de atomul de sulf.

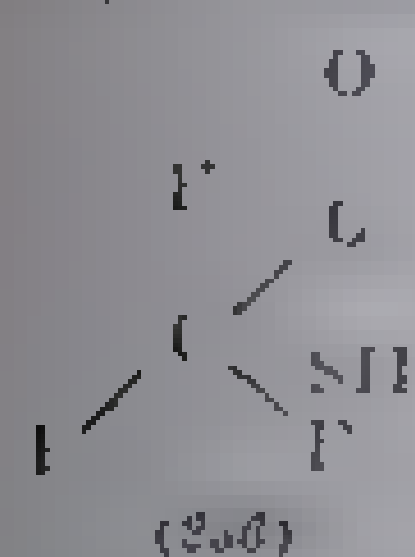
**c. Legătura C=N.** Legătura  $\text{C}=\text{N}$ , atașată de atomul de sulf prin atomul de carbon, este mai joasă decît în compuşii fără conjugare internă [53]. În cazul sulfonamidelor  $\text{R}-\text{SO}_2\text{NH}_2$  este de  $1670\text{ cm}^{-1}$ , mult mai scăzută decît în oximi ( $1610-1690\text{ cm}^{-1}$ ).

Compușii cu legătura  $\text{C}-\text{N}$  conjugată absorb la frecvențe mai joase și vecinătatea unui atom de sulf scade frecvența și mai mult. După unii autori [54] interacțiunea între atomul de sulf și electronii  $\pi$  din grupa  $\text{C}-\text{N}$  este importantă în cazul ionilor de oxigen sau de azot.

**d. Legătura C=O.** Cele mai interesante efecte de interacțiune apar la grupa carbonil. În compuşii  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{SR}$ , adică veniți  $\nu\text{C}=\text{O}$  la  $1680\pm 10\text{ cm}^{-1}$ . Frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  este în carbamizi mai mică o contribuție apreciabilă a structurii (225).



Același efect se observă de asemenea și la acidul tioacetic  $\text{CH}_3\text{CO-SH}$ , cum și la tiolactone. Este interesant de amintit că, în acest sistem, nesaturarea  $\alpha, \beta$  și prezența unor atomi cu efect  $-I$  ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) au provocat o micșorare



frecvenței  $\text{C}=\text{O}$ , spre deosebire de acizii și derivații acizilor carboxilici [54, 55]. În acest caz se admite că tendința de creștere a frecvenței datorită conformației *s-cis* (cu  $\text{F}$  alături de  $\text{O}$ ) este anihilată de interacțiunea dintre atomul de fluor și cel de sulf care, prin pozitivarea lui, slabă, are efect  $+I$  asupra legăturii  $\text{C}=\text{O}$  (236).

## BIBLIOGRAFIE

1. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Organic Sulphur Compounds*, Ed. K. L. R. Rash, N., *Organic Sulfur Compounds*, 1st, vol. 1, 1957, p. 171.
2. Bell, I. K., *Chem. Ber.*, **60**, 1927, p. 171; *Chem. Ber.*, **61**, 1928, p. 135.
3. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Ed. A. D. Jenkins, 1959, p. 351.
4. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, In W. S. B. Grant, A., *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, Londra, Interscience, 1956, p. 70.
5. Brown, T. H., *Chem. Revs.*, **58**, 1958, p. 681.
6. Sanders, R. H., Marry, M. J., Chaveland, P. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 1230.
7. Sheppard, N., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1950, p. 429.
8. Josien, M. L., Dizabo, P., Saumagne, P., *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, p. 423.
9. Gardy, W., Stanford, S. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 497.
10. Wagner, A., Becker, H. J., Kottenhan, K. G., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1708.
11. Mecke, R., Spiescheke, H., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1110.
12. Allen, G., Colgoitch, R. O., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3912.
13. Welti, D., Whitaker, D., *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1372.
14. Protter, J. F., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 481.
15. Glynn, J., Willis, J. B., *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1332.
16. Nenitzescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6, București, Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 720.
17. Elmore, D. T., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3489.
18. Ainsworth, C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 4473.
19. Bernard, D., Fabian, J., Koch, H. P., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2442.
20. Szman, H. H., *Chemistry of the Sulfoxide Group*, in *etat* [1], p. 151.
21. Abrahams, S. C., *Quart. Revs.*, **10**, 1956, p. 122.
22. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure*, New York, van Nostrand, Princeton, 1959, vol. I, p. 573.
23. Allerhand, A., von Schleyer, P. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963, p. 371.
24. Bellamy, L. J., Condon, C. P., Pace, R. J., Williams, R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1959, p. 1677.
25. Leandri, G., Mangani, A., Passerini, R., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1386.
26. Rogers, M. T., Barrow, G. M., Bordwell, F. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 1790.
27. de la Mare, P. B. D., Millen, D. J., Tillet, J. G., Watson, D., *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 1619.
28. Olling, W., Neugebauer, F. A., *Chem. Ber.*, **95**, 1962, p. 510.

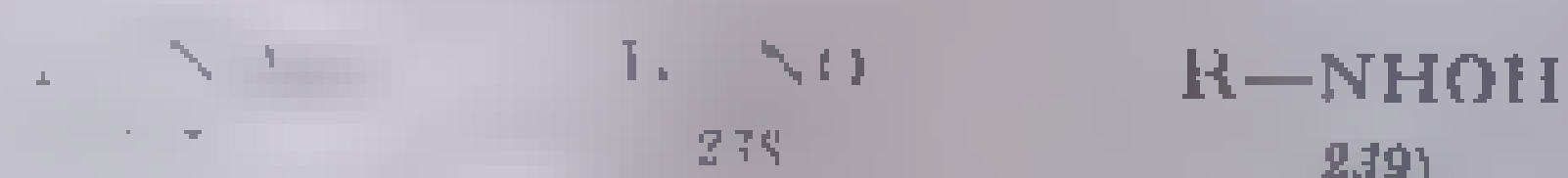


29. Detoni, S., Hadži, D., J. Chem. Soc., 1955, p. 1363.
30. Szmant, H., Emerson, W., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 454.
31. Simon, A., Kriegsmann, H., Dutz, H., Chem. Ber., 89, 1956, p. 2390.
32. de la Mare, P. B. D., Klyne, W., Miller, J. D., Pritchard, J., Watson, D., J. Chem. Soc., 1956, p. 1813.
33. Bellamy, L. J., citat [3], p. 358.
34. Strating, J., The Sulfonyl Group and its Effects in Organic Compounds, citat [1], p. 146.
35. Bellamy, L. J., citat [1], p. 7.
36. Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II. New Jersey, van Nostrand, Princeton, 1960, p. 285.
37. Schreiber, K. C., Anal. Chem., 21, 1949, p. 1168.
- 37a. Bircă-Gălăţeanu, D., Chirilă, C., Demetresco, C., Mavrodin, A. I., Revue Roumaine de Chimie, 10, 1969, p. 83.
38. Bellamy, L. J., citat [3], p. 361.
39. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., 1957, p. 863.
40. Price, C. C., Gilles, R. G., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 4750.
41. Price, C. C., Morita, H., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 4747.
42. Amstutz, E. D., Hunsberger, J. M., Chessick, J. J., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1220.
43. Ham, N. S., Hamblly, A. N., Austral. J. Chem., 6, 1953, p. 33.
44. Geisseler, G., Kuschmiers, R., Chem. Ber., 91, 1958, p. 1181.
45. Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., J. Chem. Soc., 1955, p. 2901.
46. Clymermann-Craig, B., Willis, R. J., J. Chem. Soc., 1955, p. 669.
47. Tipson, R. S., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1354.
48. Bellamy, L. J., citat [3], p. 361.
49. Haszeldine, R. N., Kidd, J. M., J. Chem. Soc., 1954, p. 4228.
50. Pozefsky, A., Coggeshall, N. D., Anal. Chem., 23, 1951, p. 1611.
51. Scott, D. W., McCullough, J. P., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 3554.
52. Sheppard, N., Trans. Faraday Soc., 51, 1955, p. 1465.
53. Bartrop, J. A., Morgan, K. T., J. Chem. Soc., 1957, p. 3072.
54. Bellamy, L. J., Rogasch, P. E., J. Chem. Soc., 1960, p. 2218.
55. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., 1957, p. 1294.

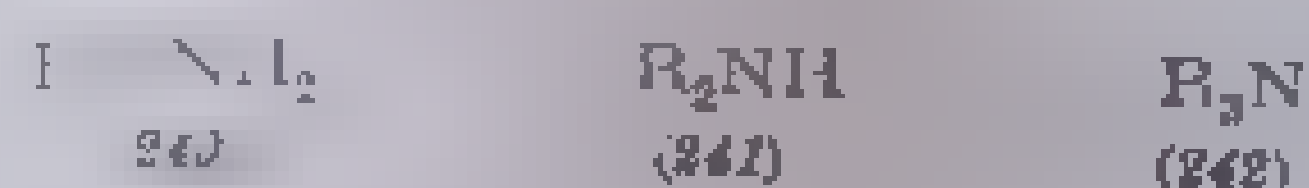
## CAPITOLUL 5

## COMBINAȚII ORGANICE ALE AZOTULUI

Combinatiile organice ale azotului pot fi considerate ca derivați formali ai compușilor anorganici ai acestui element. Astfel nitro-derivații (237) și nitrozo-derivații (238) se obțin prin înlocuirea grupei hidroxil din acidul azotic, iar hidrazidele (239) și hidrazii (240) prin radicalii organici ai derivaților hidroxi-azotici. Aminele (241) și terțiarele (242) se obțin prin înlocuirea cu radicali a unui, sau a mai multor atomi de hidrogen din acest compus.



În reacția cu azotul derivatul rezultă aminele primare (240), secundare (241) și terțiare (242).

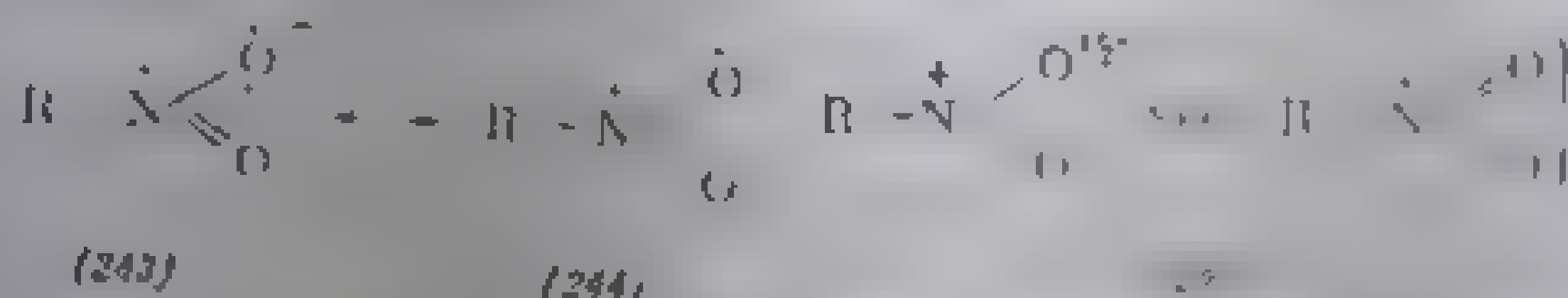


Unele combinații, ale căror grupe funcționale conțin doi atomi de azot, derivă formal de la hidrazină,  $H_2N-NH_2$ , în timp ce altele (de exemplu azo-derivații) nu corespund unor combinații de legături chimice.

Descrierea spectrelor infraroșii ale combinațiilor organice de azot se va face în ordinea clasificării menționate [1].

### A. NITRO-DERIVAȚI

Structura grupe funcționale a nitro-derivatilor este stabilită prin măsurări de distanțe interatomice (difracție electronică și röntgeniană), arătând că cei doi atomi de oxigen sînt egal depărtați de azot ( $1,21 \text{ Å}$ ). Valoarea netă de dipolmoment (egal cu zero în *p*-dinitro-benzol), care este în concordanță de electroni  $\pi$  a acestei grupe este egală cu cea a benzenei, datorită rezonanței  $N=O$  prin conjugare izovalentă. Repartizarea sarcinilor electrice este:



grupa  $NO_2$  poate fi deci reprezentată prin formula (245), expresie a situației intermediare dintre (243) și (244) [1].

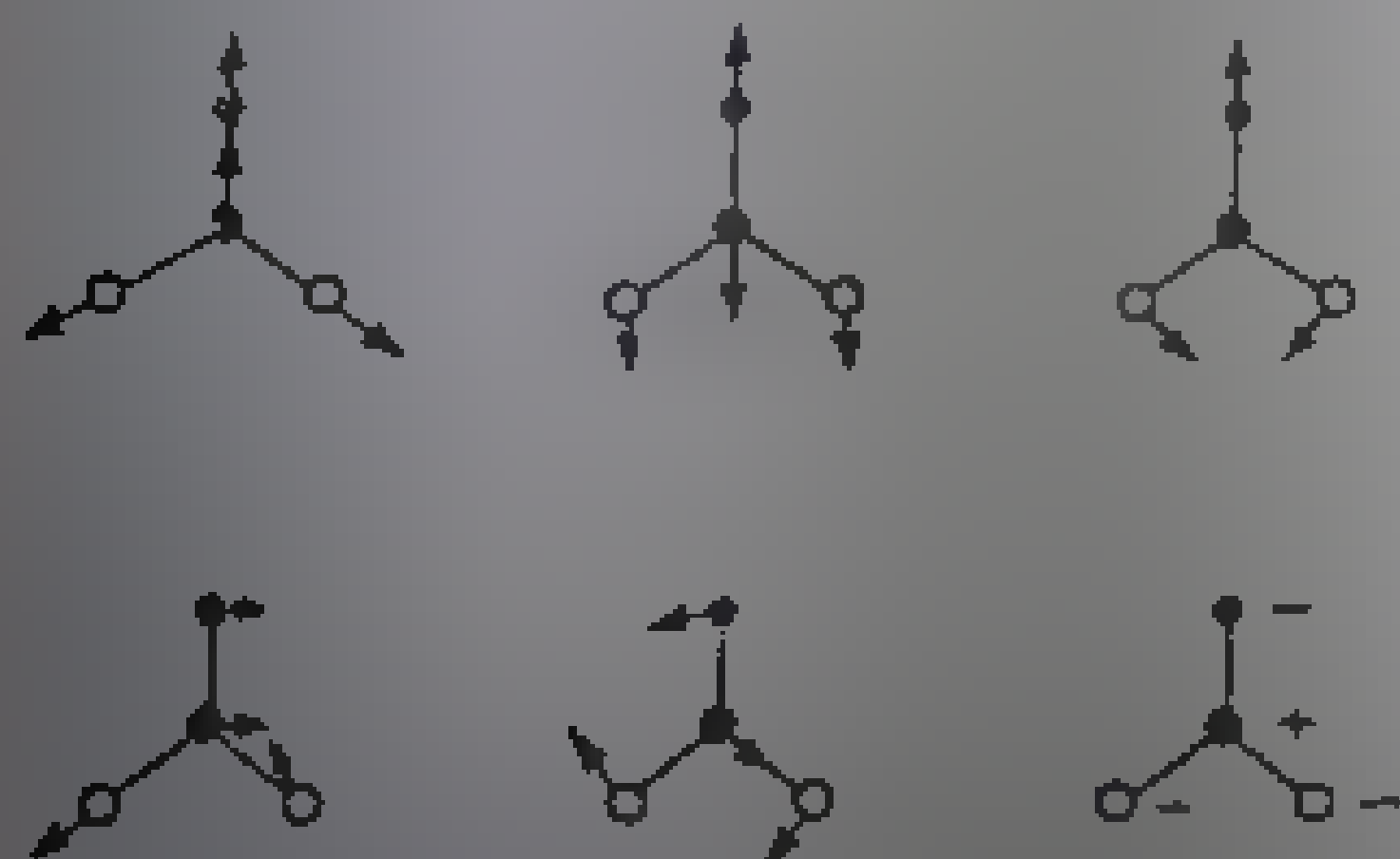


Fig. III.79. Modurile normale de vibrație ale grupe  $C-NO_2$ :

● — atom de carbon; ● — atom de azot; ○ — atom de oxigen.

Comportarea vibrațională a grupei nitro (fig. III.79) corespunde în întregime structurii arătate, remarcîndu-se în regiunile așteptate absorbțiile caracteristice ale vibrațiilor de valență  $NO_2$  simetrice ( $1275-1375 \text{ cm}^{-1}$ ) și asimetrice ( $1535-1620 \text{ cm}^{-1}$ ).

În tabela III. 106 sînt redată frecvențele caracteristice din nitro-metan.

Pentru identificarea spectrofotometrică a nitro-derivaților au importanță practică numai vibrațiile  $\nu NO_2$  și, în măsură mai mică, vibrația  $\nu CN$ . Benzile vibrațiilor de deformare se

deosebesc greu de alte benzi din regiunea de joasă frecvență a spectrului.

#### a. Nitro-derivați saturați.

Absorbțiile caracteristice ale nitro-aleanilor au loc la  $1368-1379 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu NO_2$  sim) și  $1550-1567 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu NO_2$  asim) [2-5a].

În seria omologă a nitro-aleanilor primari nu se remarcă variația acestor frecvențe în funcție de lungimea catenei. Diferențele observate între absorbțiile derivaților primari

Tabela III.106

Frecvențe fundamentale în nitro-metan

Tipul vibrației	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Tipul vibrației	Frecvența $\text{cm}^{-1}$
$\nu NO_2$ asim	1567	$\delta NO_2$	656
$\nu NO_2$ sim	1370	$\gamma NO_2$	615
$\nu CN$	917	$\delta CNO$	182

și a celor secundari nu sînt suficient de pronunțate pentru a constitui un criteriu de identificare. În general, derivații primari  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$  au frecvențe mai înalte decît cei secundari,  $\text{R}_2\text{CHNO}_2$ . Nitro-derivații terțari,  $\text{R}_3\text{CNO}_2$ , au frecvențele cele mai joase ( $1342-1358$  și  $1530-1545 \text{ cm}^{-1}$ ); ei pot fi astfel deosebiți de cei primari și secundari (v. tabela III.107). Sînt considerate caracteristice benzile de la aproximativ  $1536 \text{ cm}^{-1}$  pentru nitro-derivații terțari și aproximativ  $1550 \text{ cm}^{-1}$  pentru derivații primari și secundari [1].

Tabela III.107

Frecvențe (medii) caracteristice din nitro-derivați, în  $\text{cm}^{-1}$  [1-3]

Compusul	$\nu\text{NO}_2$ asim	$\nu\text{NO}_2$ sim	$\nu\text{C}-\text{N}$
<b>Nitro-alcani</b>			
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	1567	1379	917
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	1550	1362	874
$\text{RCH}_2\text{NO}_2$	1555	1375	876
$\text{R}_2\text{CHNO}_2$	1553	1361	851
$\text{R}_3\text{CNO}_2$	1536	1350	—
<b>Nitro-halogeno-alcani</b>			
$\text{RCH(X)NO}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )	1575	1318	848
$\text{R}_2\text{C(X)NO}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )	1565	1342	—
$\text{RC(X}_2\text{)NO}_2$ ( $\text{X} = \text{Cl}$ )	1587	1332	—
$\text{Cl}_3\text{CNO}_2$	1610	1307	842
$\text{Br}_3\text{CNO}_2$	1592	1305	840
$\text{F}_3\text{CNO}_2$	1610	1307	—
$\text{I}_3\text{CCl}-\text{Cl}_2\text{NO}_2$	1618	1271	909
<b>Dinitro-alcani</b>			
$\text{RCH(NO}_2)_2$	1582	1333	—
$\text{R}_2\text{C(NO}_2)_2$	1572	1326	—
$\nu(\text{NO}_2) \text{ asim. (medie)}$	1538-1548	1357-1377	—

1. **Nitro-derivați.** Nitro-derivații prezintă absorbțiile  $\nu\text{NO}_2$  corespunzătoare vibrației de valență asimetrică și simetrice din seria aleanilor [2,4]. Nitro-derivații primari prezintă frecvențe  $1555$  și  $1375 \text{ cm}^{-1}$ . În molecule de trei atomi, frecvențele de vibrație de valență asimetrică și simetrică absorb la  $1538$  și  $1357 \text{ cm}^{-1}$ ; în seriile de derivați de carbon, de exemplu, de sistem nesaturat a înclului carbonic, frecvențele de vibrație de valență asimetrică și simetrică absorb la  $1575$  și  $1318 \text{ cm}^{-1}$  în cazul [3]. În nitro-derivați substituiți în poziții diferite, frecvențele de vibrație de valență asimetrică și simetrică absorb la  $1575$  și  $1318 \text{ cm}^{-1}$ , în funcție de efectul  $-I$ , al grupului de electroni, frecvența vibrației de valență asimetrică crește, iar frecvența vibrației simetrice scade [3].

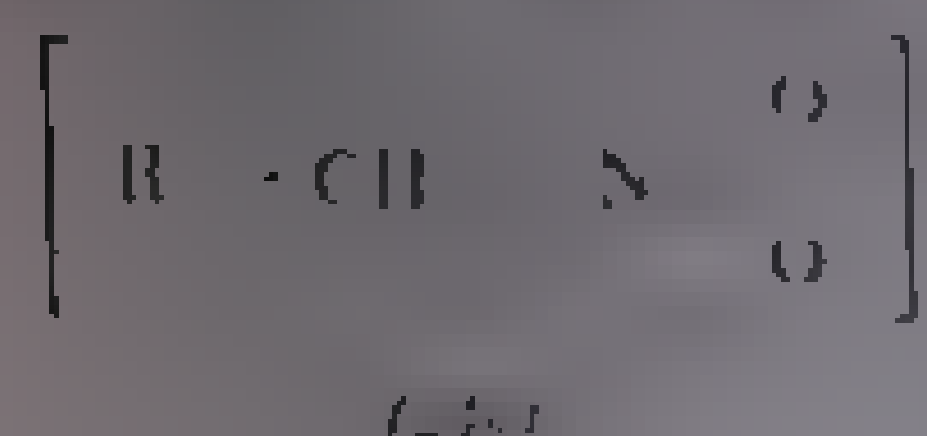
2. **Dinitro-derivați.** Dinitro-derivații în care cele două grupe  $\text{NO}_2$  sînt legate de același atom de carbon, absorb la aproximativ  $1580 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NO}_2$  asim) și  $1330 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NO}_2$  sim). Creșterea frecvenței vibrației asimetrice și scăderea frecvenței vibrației simetrice se datorește efectului  $-I$  al celei de-a doua grupe  $\text{NO}_2$ . În multe cazuri, la *gem*-dinitro-derivați are loc o scindare a benzilor  $\nu(\text{NO}_2)$  simetrice și asimetrice. În cazul dinitro-metan, ambele absorbții sînt dedublate [2].



#### d. aci-Nitro-derivați

În sărurile de sodiu ale nitro-derivaților primari și secundari, ionul mezomer (246) prezintă absorbțiile legăturii C—N la aproximativ  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; în schimb dispar frecvențele caracteristice grupei  $\text{NO}_2$ .

Combinația sodată a nitro-metanului absoarbe la  $1580 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  [7,8], iar 2-nitro-propanul sodat, la  $1608\text{ cm}^{-1}$  [7].


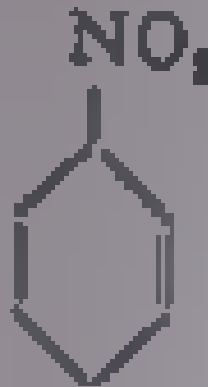


La o serie de combinații sodate ale nitro-propanului, butanului, pentanului și hexanului se atribuie vibrației  $\nu\text{C}=\text{N}$  două benzi: una foarte intensă, la  $1600\text{ cm}^{-1}$ , și una slabă, la  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Originea celei de-a doua benzi a fost atribuită unei izomerii, puțin probabilă în acești ioni [9]. Grupa  $-\text{NOO}^-$  pro-

voacă în stare solidă absorbții intense (dublete) la  $1277 - 1262\text{ cm}^{-1}$  și  $1018 - 1033\text{ cm}^{-1}$ ; în soluție apoasă apar benzi unice la  $1253$  și  $1012\text{ cm}^{-1}$  [8]. În alți nitro-derivați sodați se atribuie acestei vibrații o bandă intensă și largă între  $1166$  și  $1178\text{ cm}^{-1}$  [9].

#### e. Nitro-alchenele.

În nitro-derivații  $\alpha,\beta$ -nesaturați, în care grupa  $\text{NO}_2$  este direct legată de dubla legătură, frecvența  $\nu\text{NO}_2$  scade. În seria nitro-etenelor mono-, di- și trisubstituie cu grupe alchil, frecvența scade ușor cu mărirea numărului de substituenți. Astfel, monoalchil-derivații absorb la  $1521 \pm 4\text{ cm}^{-1}$  și  $1353 \pm 6\text{ cm}^{-1}$ , iar di și trialkil derivații, la  $1515 \pm 4$  și  $1316 \pm 9\text{ cm}^{-1}$  [2,10]. În cele patru metil-nitro-butene (247)–(250) redată mai jos rezultă clar variația frecvenței în funcție de structura nitro-alkenei [2].

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{NO}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{NO}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NO}_2 \end{array}$
$\nu\text{NO}_2$ asim, $\text{cm}^{-1}$ :	1555	1548	1520
$\nu\text{NO}_2$ sim, $\text{cm}^{-1}$ :	1376	1359	1346
	(247)	(248)	(249)
	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NO}_2 \end{array}$		
$\nu\text{NO}_2$ asim, $\text{cm}^{-1}$ :	1515	1513	1550
$\nu\text{NO}_2$ sim, $\text{cm}^{-1}$ :	1340	1337	1363
	(250)	(251)	(252)

În seria metil-nitro-etenelor  $\text{NO}_2$  grupul frecvenței  $\nu\text{C}=\text{C}$  și  $\delta\text{CH}$  este mică. Se observă că în seria metil-nitro-etenelor benzii  $\nu\text{C}=\text{C}$  și intensitatea benzii  $\delta\text{CH}$  crește când numărul de grupe alchil crește și atomii de carbon cu hidrogenul alchenei ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$ ) sunt înlocuiți de atomii de carbon cu hidrogenul alchenei ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ ). În tabelul următor sunt redată frecvențele caracteristice ale nitro-alkenelor mono-, di- și trialkil, corespunzătoare ( $\text{R} = \text{alchil}$ ).

#### f. Nitro-derivați aromatici.

Frecvențele vibrațiilor de valență ale grupei  $\text{NO}_2$  din nitro-derivați aromatici sunt mai mici în raport cu cele din nitro-alkani. Nitro-derivații

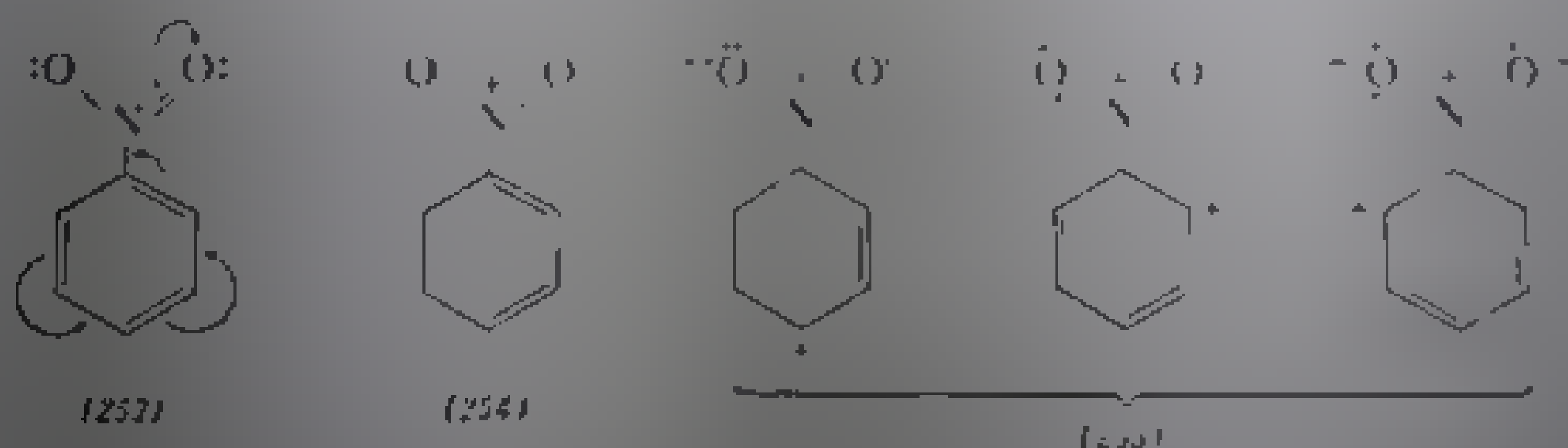
Tabela III.109

Frecvențe caracteristice din nitro-alkene [2]

Nitro-alkena	Substituentul X=	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\delta\text{C}-\text{H}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$	R	1642—1647	915—1030
	$\text{CNO}_2$	1647	901
	$\text{NO}_2$	1642	900
$\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ ( <i>trans</i> )	R	—	908
	R, $\text{CNO}_2$	1664—1678	900
	R, $\text{NO}_2$	1650—1656	937—961
$\text{X}-\text{CH}=\text{CH}-\text{X}$ ( <i>cis</i> )	R	1650—1656	—
	R, $\text{CNO}_2$	1661	900
$\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$	R	1639—1661	888
	R, $\text{CNO}_2$	1650—1660	880—885
	R, $\text{NO}_2$	1667—1675	880—912
$\text{X}_2\text{C}=\text{CHX}$	R	1631—1677	860—883
	R, $\text{CNO}_2$	1631—1661	860—880
	R, $\text{NO}_2$	1631—1661	860—880
$\text{X}_2\text{C}=\text{CN}_2$	R	—	—
	R, $\text{CNO}_2$	1672	—
	R, $\text{NO}_2$	1664	—

aromatici mononucleari absorb la 1490—1570  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NO}_2$  asim) și la 1300—1370  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NO}_2$  sim) [2,11—15].

Nitro-benzenul absoarbe la 1530 și 1353  $\text{cm}^{-1}$  [2,14]. Starea fizică și natura dizolvanului provoacă deplasări de frecvențe mult mai mici decât cele observate în cazul altor compuși substituiți cu grupe polare [2].



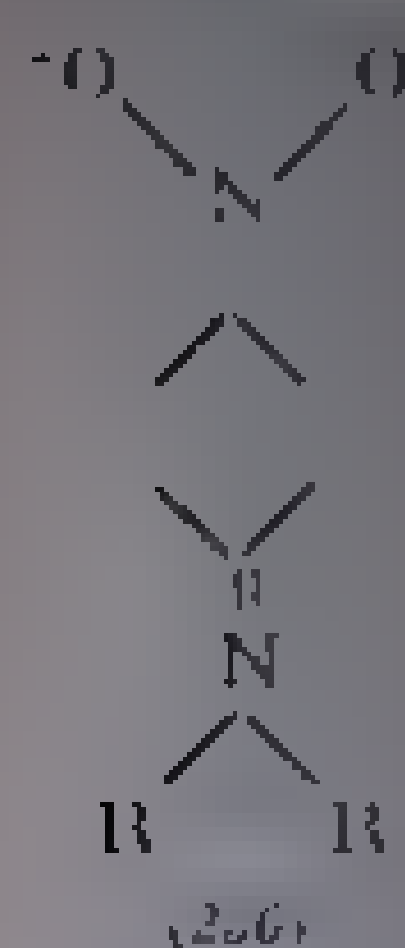
Scăderea frecvenței  $\nu\text{NO}_2$  în compuși arit- $\text{NO}_2$  față de alchil- $\text{NO}_2$  se datorește conjugării care are loc între grupa  $\text{NO}_2$  și inelul aromatic. La nitro-benzen (253), în urma conjugării, participarea structurilor limită (255) este mai mare decât a structurii limită (254); ordinul (deci și frecvența) legăturii  $\text{N}-\text{O}$  scade, iar ordinul (respectiv frecvența) legăturii  $\text{C}-\text{N}$  crește.

În compuși substituiți ai nitro-benzenului, frecvența vibrațiilor  $\nu\text{NO}_2$  variază cu poziția, natura și cu numărul substituenților. Variațiile sînt, însă diferite pentru ambele moduri de vibrație [2,3,11]. Vibrația  $\nu\text{NO}_2$  asimetrică este mai puternic influențată decât vibrația simetrică.

În compuși *para*-disubstituiți, banda vibrației  $\nu\text{NO}_2$  asimetrice apare la 1490—1565  $\text{cm}^{-1}$  [13,11]. Substituenții donori de electroni provoacă deplasarea frecvenței spre limita inferioară a intervalului, iar substituenții acceptori



(grupe cu efect  $-I$  sau  $-E$ ), spre limita superioară (tabela III.110). Scăderea de frecvență cea mai mare o provoacă grupa  $\text{NH}_2$  și  $\text{NR}_2$  (*p*-nitro-anilină,  $1504\text{ cm}^{-1}$ ) cu efectul donor  $+E$  cel mai puternic. În acești compuși, contribuția structurii (256) este maximă. Pe măsură ce efectul donor scade ( $\text{OH}$ ,  $\text{OCH}_3$ ), se micșorează și frecvența acestei vibrații. La substituenții cu efect  $-I$  și  $-E$  ( $\text{NO}_2$ ), frecvența



se mărește din cauza creșterii ordinului legăturilor  $\text{N}=\text{O}$ , determinată de micșorarea densității de electroni de la atomul de azot al grupei  $\text{NO}_2$  [2,13,14]. Atomii de halogen, cu efect  $-I$  puternic și efect  $+E$ , dau valori intermediare: creșterea contribuției structurilor mai polare (256) la starea reală are drept consecință o creștere al dipolmomentului moleculei. S-a stabilit că între frecvența  $\nu\text{NO}_2$  asim și dipolmomentul grupei  $\text{NO}_2$  există o relație liniară [13]. La compușii *para*-disubstituiți există același paralelism între frecvența vibrației  $\nu\text{NO}_2$  asimetrică și constanta  $\sigma$ -Hammett a substituenților [13,14]. Frecvența  $\nu\text{NO}_2$

asim scade pe măsură ce valoarea  $\sigma$ -Hammett a substituentului este mai negativă. La valori  $\sigma$ -Hammett pozitive, frecvența crește (tabela III.110).

Frecvența vibrației simetrice  $\nu\text{NO}_2$  este cuprinsă între  $1300\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ ; efectul substituenților din poziția *para* asupra acestei vibrații este mai complex [2].

Intensitatea benzilor  $\nu\text{NO}_2$  variază independent de valoarea  $\sigma$ -Hammett; totuși se observa o micșorare a intensității absorbției  $\nu\text{NO}_2$  asim și o creștere a intensității  $\nu\text{NO}_2$  sim la valori  $\sigma$ -Hammett mai negative [2].

Tabela III.110

Frecvențe  $\nu\text{NO}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$

X	$\nu\text{NO}_2$ asim	$\nu\text{NO}_2$ sim	Constanta $\sigma$ -Hammett [16]	Constanta $\sigma'$ [17]
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1489	1316	0,600	0,972
$\text{NH}_2$	1504	1333	-0,600	
$\text{OH}$	1515	1342	0,557	
$\text{OCH}_3$	1517	1342	0,568	
$\text{CH}_3$	1517	1344	-0,170	
$\text{NHCOCH}_3$	1515	1335	-0,015	
$\text{Cl}$	1520	1343	0,227	
$\text{Br}$	1520	1340	0,232	
$\text{I}$	1513	1345	0,200	
$\text{COOCH}_3$	1530	1340	0,222	0,656
$\text{COOH}$	1541	1351	0,200	0,428
$\text{CN}$	1520	1348	0,028	1,000
$\text{NO}_2$	1530	1341	0,778	1,27
H	1530	1350	0,000	

Ca s-a văzut din tabelă, la compușii *meta*-disubstituiți variațiile frecvenței  $\nu\text{NO}_2$  asim sînt mai mici. O slabă scădere a frecvenței de aproximativ  $10\text{ cm}^{-1}$  față de nitro-benzen provoacă grupa  $\text{NH}_2$  (nitro-anilină,  $1520\text{ cm}^{-1}$ ), în timp ce grupa  $\text{NO}_2$  ridică frecvența cu aceeași valoare ( $1540\text{ cm}^{-1}$  în *m*-dinitro-

benzen). Efectul este cel mai pronunțat în 1,3,5-trinitrobenzen care absorbe la  $1548\text{ cm}^{-1}$  [14].

La compușii *orto*-disubstituiți, interacțiunile dintre cele două grupe sînt mai complicate [14]. În afară de efectul de conjugare care vine în sens invers efectul de cîmp. În tabela III.111 sînt redată frecvențele  $\nu\text{NO}_2$  sim și la derivați substituiți ai nitro-benzenului (în  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{KBr}$  și  $\text{CHBr}_3$ ) [14].

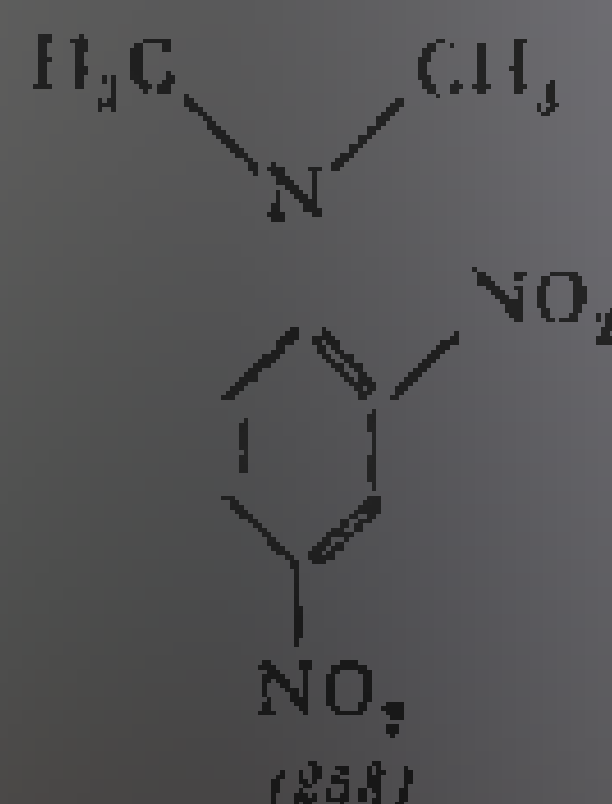
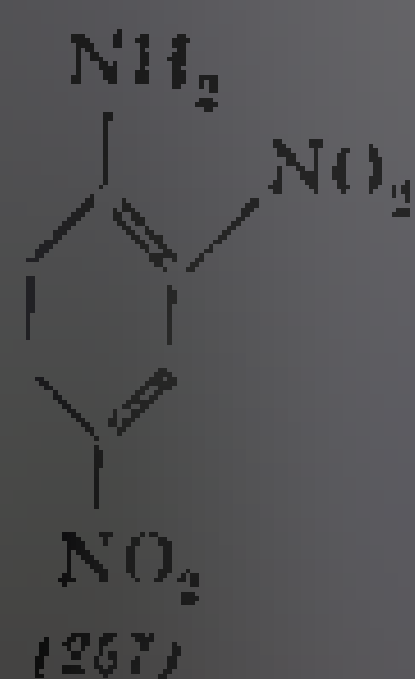
Tabela III.111

Compușul	Poziția substituentului	Frecvențe $\nu\text{NO}_2$ asim în nitro-benzen substituit				
		<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>
		KBr	$\text{CCl}_4$	$\text{CHBr}_3$	KBr	KBr
Nitro-N,N-dimetil-anilină			1521 <i>f</i>		1530 <i>f</i>	1489 <i>m</i>
Nitro-anilină		1512 <i>f</i>		1511 <i>f</i>	1520 <i>f</i>	1508 <i>m</i>
Nitro-anisol			1521 <i>f</i>		1521 <i>f</i>	1501 <i>f</i>
Nitro-fenol		1530 <i>f</i>		1534 <i>f</i>	1526 <i>f</i>	1500 <i>f</i>
Dinitro-benzen		1530 <i>f</i>		1545 <i>f</i>	1540 <i>f</i>	1563 <i>f</i>
		1545 <i>s</i>				

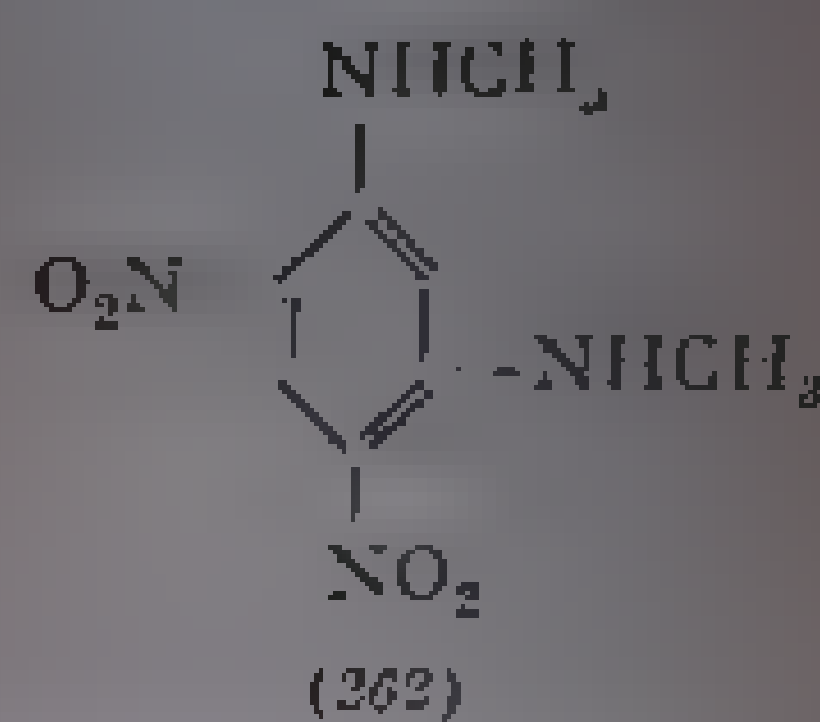
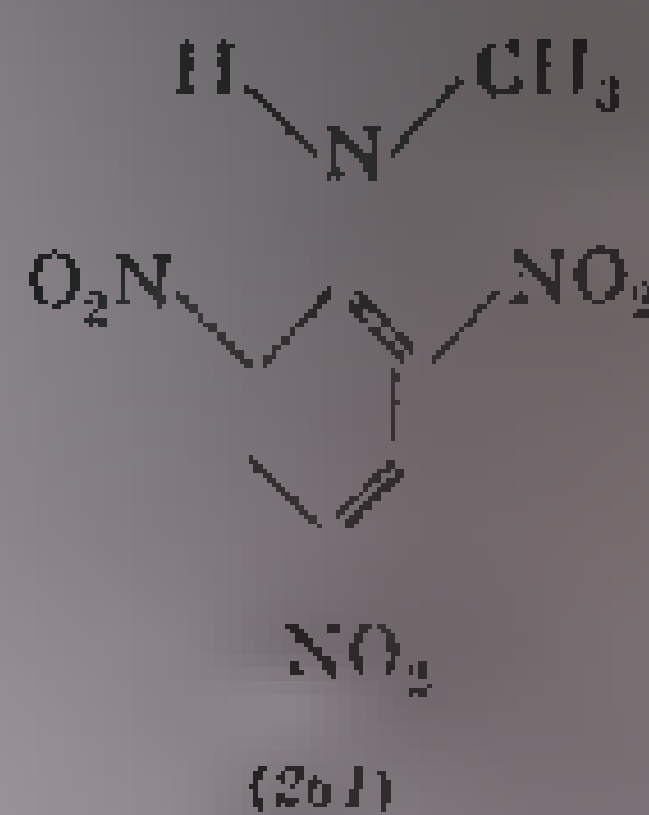
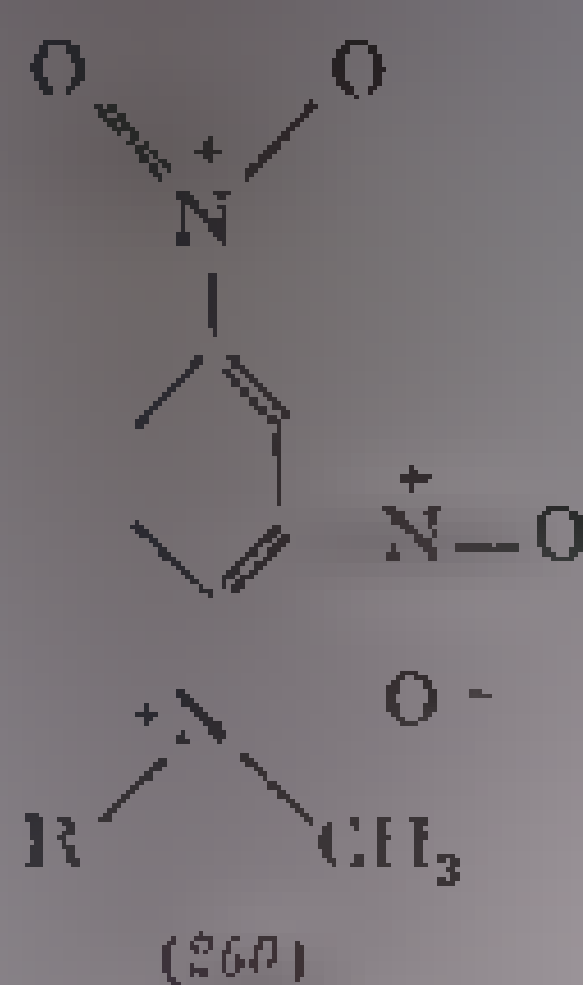
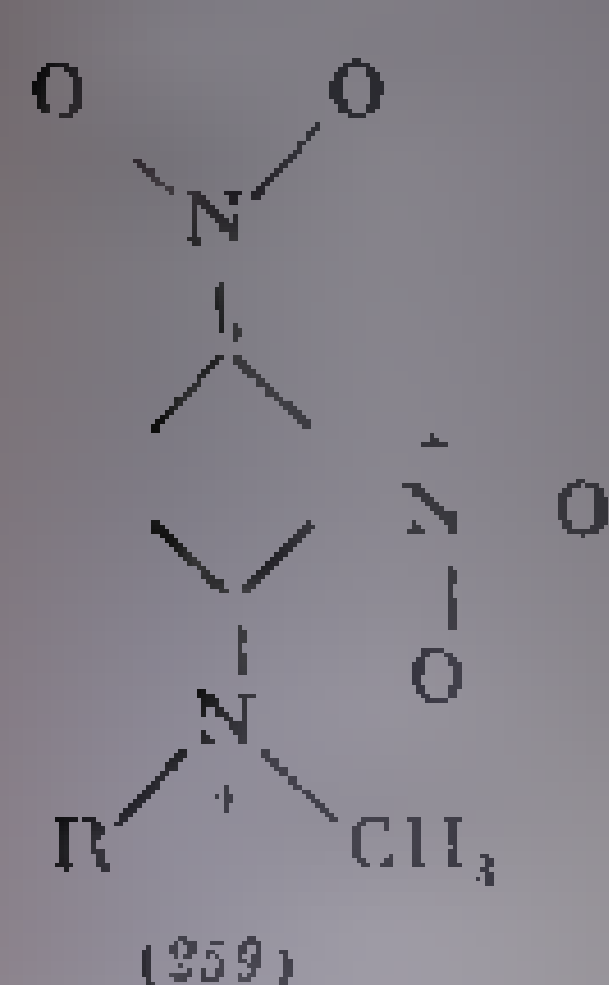
Ca și în cazul compușilor *para*-disubstituiți se observă scăderea frecvenței la substituenți cu constantă  $\sigma$ -Hammett mai negativă, care favorizează structuri *orto*-chinonice.

La compușii în care, din motive sterice, cele două grupe nu sînt în același plan cu inelul, conjugarea este împiedicată și frecvența  $\nu\text{NO}_2$  asim crește, atîngînd valorile din compușii alifatici. La *o*-dinitro-benzen, în  $\text{KBr}$ , apar două benzi la  $1530$  și  $1545\text{ cm}^{-1}$  (umăr) care nu pot fi explicate printr-un cuplaj vibrațional [14]. În *o*-nitro-dimetil-anilină, de asemenea împiedicată steric, frecvența  $1521\text{ cm}^{-1}$  este mai joasă decît cea așteptată. Faptul a fost interpretat pe baza unor interacțiuni intramoleculare între cei doi substituenți din poziția *orto*, prin analogia cu *o*-nitro-fenolul în care legătura de hidrogen chelatică nu modifică frecvența  $\nu\text{NO}_2$ , dar face să scadă mult (la  $3240\text{ cm}^{-1}$ ) frecvența  $\nu\text{OH}$ . În *m*- și *p*-nitro-fenol, vibrația  $\nu\text{OH}$  neasociat are frecvența de  $3390\text{ cm}^{-1}$ . La nitro-anilină cele două benzi  $\nu\text{NH}_2$  au poziții normale:  $\nu\text{NH}_2$  asim la  $3470\text{ cm}^{-1}$ , iar  $\nu\text{NH}_2$  sim la  $3360\text{ cm}^{-1}$ .

În polinitro-derivații substituiți, numărul de benzi  $\nu\text{NO}_2$  asim se mărește, fapt care a permis încercări de atribuire interesante [14]. De exemplu, 2,4-dinitro-anilina (257) prezintă două benzi: prima, la  $1521\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare grupei  $\text{NO}_2$  din poziția *orto*, iar a doua la  $1498\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare grupei  $\text{NO}_2$  conjugate din poziția *para*. La 2,4-dinitro-N,N-dimetil-anilină (258) apar trei benzi: la  $1540$ ,  $1515$  și  $1498\text{ cm}^{-1}$ . Banda de la  $1498\text{ cm}^{-1}$  a



fost atribuită grupei  $\text{NO}_2$  din poziția *para* (conjugată cu grupa  $\text{NR}_2$ , coplanară cu inelul benzenic) (259). În aceeași structură, grupa  $\text{NO}_2$  din poziția *orto* iese din plan și absoarbe la  $1510\text{ cm}^{-1}$ ; în afară de aceasta, mai apare o bandă la  $1515\text{ cm}^{-1}$  care se atribuie, ca și în *o*-nitro-dimetil-anilină, unei structuri (260) în care grupa  $\text{NO}_2$  din poziția *orto* este coplanară cu grupa  $\text{NR}_2$ . În acest fel, spectrul infraroșu pune în evidență coexistența celor două forme (259) și (260).



În 2,4,6-trinitro-*N*-metil-anilină (261), conjugarea fiind împiedicată, absorbțiile au loc la  $1532\text{ cm}^{-1}$  (*p*- $\text{NO}_2$ ) și  $1516\text{ cm}^{-1}$  (*o*- $\text{NO}_2$ ). Nu apare banda grupei *p*- $\text{NO}_2$  conjugată, în regiunea  $1490\text{ cm}^{-1}$ .

În 1,3-bis-metilamino-4,6-dinitro-benzen (262), grupele  $\text{NO}_2$  (neconjugate din motive de ordin steric) absorb la  $1540\text{ cm}^{-1}$  [14].

**Vibrațiile legăturii C—N.** Vibrația legăturii C—N din nitro-alcani a fost corelată cu o bandă de intensitate medie, între  $830$  și  $920\text{ cm}^{-1}$  [3]. În compușii aromatici, datorită conjugării, ordinul legăturii C—N este mai mare [2,12,13], se atribuie acestei vibrații absorbția de la aproximativ  $860\text{ cm}^{-1}$ . În derivații nitro-benzenici, substituți în poziția *para* cu grupe donoare de electroni, pe măsură ce ordinul legăturii C—N se mărește, ordinul legăturii N—O scade datorită globalizării și a unei schimbări a vibrației C—N [19].

Pentru compuşii aromatici nitro-benzenici și al perdeutero-nitro-benzeni, vibrațiile caracteristice pentru benzene neinfluențate la deuterare sînt cele la  $1600$  și  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Absorbția de la  $850\text{ cm}^{-1}$  se suprapune vibrațiilor de rotație ale legăturii C—H aromatice; deoarece în compușii aromatici ordinul legăturii C—N este mai mare decît în cei alifatici, nu este exclus ca absorbția de la  $850\text{ cm}^{-1}$  să aparțină vibrației legăturii C— $\text{NO}_2$  [2].

## 6. NITROZO-DERIVAȚI

Nitrozoderivații primari și secundari se izomerizează în oximele corespunzătoare:



De aceea, la determinarea spectrelor infraroșii ale acestor compusi sînt necesare tehnici speciale. Majoritatea nitrozo-derivaților terțiari, alifatici, există, în condiții normale, sub formă dimerizată. Un număr mare de compuși sînt vechi, în care nu s-a făcut seamă de cele arătate mai sus, constituind totuși o mare pretărire eronate.

Spectrele nitrozo-derivaților primari și secundari, care sînt bili și dimerizabili, se determină în cuve speciale, încălzite la 160-200°C; înregistrarea se face continuu și rapid (în maximum 5 min) [19].

Izomerizarea probei se poate urmări în timp, observând apariția și dispariția caracteristicilor ale formei nitrozo și apariția celor caracteristice dimerizate. În acest mod s-a stabilit că nitrozo-metanol ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ) la 176,5 cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{N=O}$ ), banda dispare după cîteva minute; în schimb apare o grupă  $\text{C=O}$  la 1710 cm<sup>-1</sup>. Immediat după prepararea nitrozo-ciclohexanului, apar benzi caracteristice: roșu benzile grupei  $\text{N=O}$  la 1558 cm<sup>-1</sup> și ale grupei  $\text{CH}_2$  la 2857 și 2935 cm<sup>-1</sup>. Intensitatea acestor benzi scade repede; ele dispar cu totul după cîteva minute lăsînd loc unor noi absorbții la 3636 cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{OH}$ ) și 1653 cm<sup>-1</sup> ( $\nu\text{C=N}$ ) care aparțin ciclohexanonoximei (fig. III. 80).

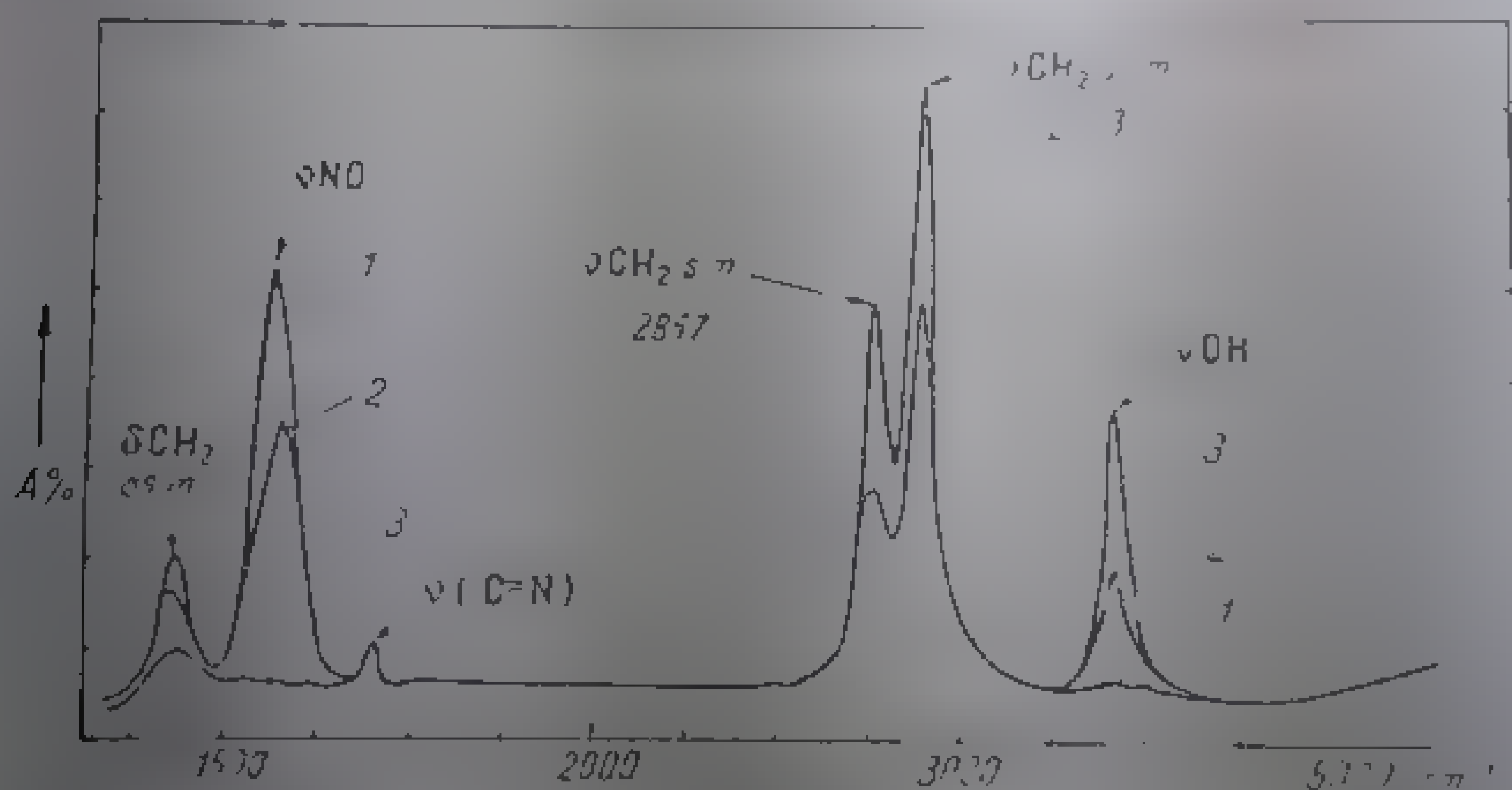


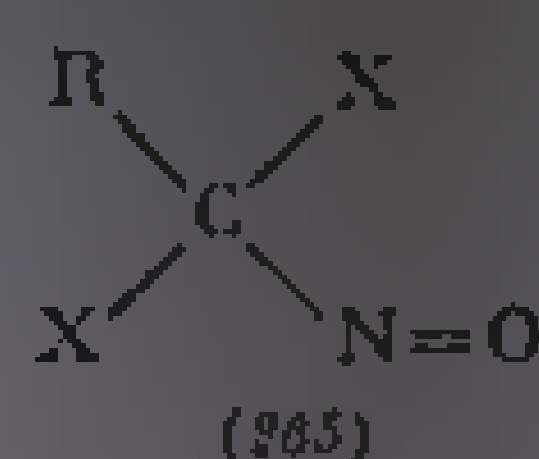
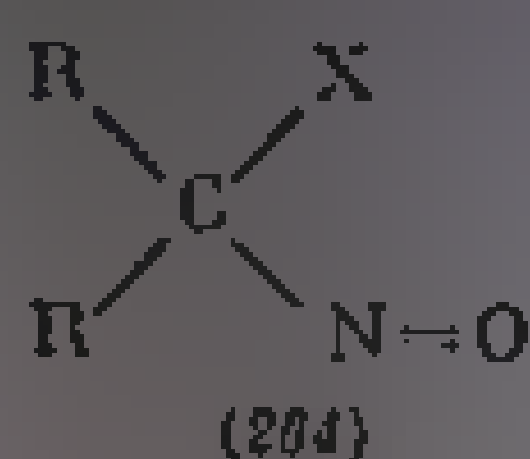
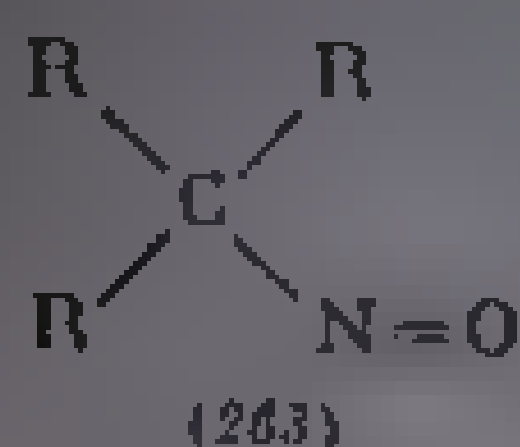
Fig. III. 80 Spectrul infraroșu al nitrozo-derivaților secundari;  
1 - Spectrul nitrozo-ciclohexanului; 2 - 5 min după preparare; 3 - 15 min după preparare.

Acceași tehnică se utilizează și la determinarea spectrelor nitrozo-derivaților obținuți prin depolimerizarea dimerilor [19].

**Vibrația de valență N—O.** Legătura N—O din nitrozo-derivați stabili (alifatici terțiari și aromatici) se caracterizează printr-o vibrație de valență cu frecvența cuprinsă între 1488 și 1621 cm<sup>-1</sup>. De remarcă domeniul larg și frecvența scăzută a vibrației acestei legături față de celelalte legături duble:  $\text{C=C}$ ,  $\text{C=N}$  și  $\text{C=O}$ .

**Nitrozo-alcani.** Nitrozo-alcani terțiari (263) prezintă în soluție frecvențe de  $1555 \pm 9$  cm<sup>-1</sup>. În stare de vapori, frecvența crește cu aproximativ 10 cm<sup>-1</sup>. Dacă atomul de carbon legat de grupa N—O este atașat un alt ele-

ment decât carbonul, frecvența este modificată prin efectul electronic al grupeii respective:



Astfel, în nitrozo-derivații substituiți în poziția  $\alpha$  cu un atom de clor sau o grupă CN sau  $\text{NO}_2$ , cu efect  $-I$  (264), frecvența crește la  $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ . Prezența a doi sau trei atomi de halogen (265) face ca frecvența să crească și mai mult. Astfel, vaporii de 2,2-diclor-nitrozo-etan  $\text{CH}_3\text{CCl}_2-\text{N}=\text{O}$  absorb la  $1598 \text{ cm}^{-1}$ , iar  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$ , la  $1621 \text{ cm}^{-1}$  [20]. Trifluor-derivatul  $\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$  absoarbe la  $1595 \text{ cm}^{-1}$  [21]. 1-Nitrozo-1-clor-ciclohexanul (soluție) are banda  $\nu\text{N}=\text{O}$  la  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , iar 1,4-diclor-1,4-dinitrozo-ciclohexanul, la  $1537 \text{ cm}^{-1}$  [22]. La substituirea cu grupe acetil, frecvența scade la  $1539 \text{ cm}^{-1}$ . Substituenții din poziția  $\beta$  nu influențează vibrația grupeii NO.

La compuși substituiți asimetric se observă (în soluție), o scindare a benzii în două componente distanțate cu  $10-20 \text{ cm}^{-1}$  una din alta, iar în spectrele determinate în fază de vapori are loc o lărgire a benzii. Această comportare a fost atribuită izomerilor de conformație posibili prin rotația împiedicată în jurul axei C—N [20, 23].

**Nitrozo-derivații aromatici.** La acești compuși frecvența este mai joasă decât la nitrozo-alcani și nitrozo-cicloalcani. Ea este cuprinsă între  $1488$  și  $1513 \text{ cm}^{-1}$  [19]. Nitrozo-benzenul absoarbe în soluție la  $1506 \text{ cm}^{-1}$ , iar  $\alpha$ -nitrozo-naftolul, la  $1508 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvența vibrației este influențată de felul și poziția substituenților din inelul aromatic. În tabela III. 112 se dau

Tabela III. 112.  
Frecvențe  $\nu\text{NO}$  (monomer) în  
nitrozo-benzeni

X	$\nu\text{NO}$ , $\text{cm}^{-1}$
H	1506
Cl	1508
Br	1508
I	1508
NO <sub>2</sub>	1508
CH <sub>3</sub>	1506
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1506
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1506
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1506
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1506

frecvențele  $\nu\text{NO}$  la o serie de nitrozo-benzeni substituiți în poziția *para* cu grupe atrăgătoare, respectiv donoare de electroni.

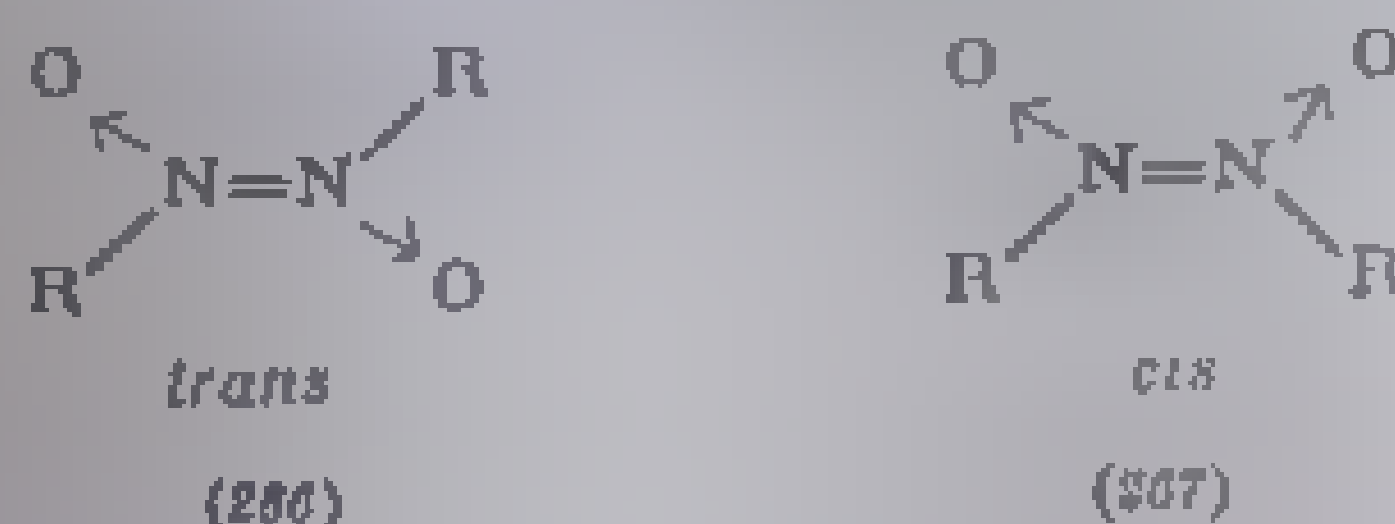
Substituenți donori de electroni ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{J}$ ) micșorează frecvența, iar cei atrăgători ( $\text{NO}_2$ ) o măresc.

Substituția în poziția *meta* nu modifică frecvența față de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ ; compușii *orto*-disubstituiți au frecvențe normale.

**Frecvența  $\nu\text{NO}$  în dimerii nitrozo-derivaților  $(\text{R}-\text{NO})_2$ .** În spectrul nitrozo-derivaților dimeri, banda vibrației  $\text{N}=\text{O}$  din regiunea  $1488-1598 \text{ cm}^{-1}$  dispare și apare o altă bandă intensă, cu frecvență mai joasă, între  $1176$

și  $1430 \text{ cm}^{-1}$  [1, 19]. În stadiul predominant al unui număr mare de dimeri ai nitrozo-derivaților alifatici și aromatici s-au adus dovezi că cele două molecule de monomer se leagă prin atomi de azot. În această structură, atomul de oxigen este legat ca cel din amin-oxizi (v. acolo), respectiv N-oxizii compuşilor heterociclici. Frecvența scăzută corespunde unui tip de legătură polarizată  $\text{N}=\text{O}$ . Legătura dublă  $\text{N}=\text{N}$  face posibilă izomeria *cis-trans*. For-

mele *trans* (266) centrosimetrice, au o singură absorbție N—O în regiunea; formele *cis* (267) au două benzi (tabela III. 113)



În seria *trans*-alifatică, prin el termen caracteristic este frecvența excepțională de  $1290\text{ cm}^{-1}$ . Pentru dimerii nitrozo-derivaților cu formula generală  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{N}=\text{O}$  în care X =  $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{COCH}_3$ .

Frecvențe caracteristice din dimerii *cis* și *trans* ai nitrozo-derivaților

R	Forma <i>trans</i>	Forma <i>cis</i>
Alifatic	O singură bandă $1176-1290\text{ cm}^{-1}$	Două benzi a) $1323-1344\text{ m}$ b) $1387-1426\text{ fi}$
Aromatic	O singură bandă $1253-1299\text{ cm}^{-1}$	Două benzi a) $1389$ sau $1397\text{ fi}$ b) $1409\text{ fi}$

frecvențele sînt cuprinse între  $1236$  și  $1297\text{ cm}^{-1}$ . La compuşii cu catene ramificate sau ciclice, frecvența scade la  $1183-1222\text{ cm}^{-1}$ . Valoarea cea mai mică ( $1176\text{ cm}^{-1}$ ) apare la fenil-nitrozo-metan.

În seria *trans* aromatică, frecvențele sînt mai constante. De remarcă că frecvența din  $(\text{Aril-NO})_2$  de aproximativ  $1250\text{ cm}^{-1}$  este analogă cu a piridin-N-oxidilor ( $1242\text{ cm}^{-1}$ ). În seria nitrozo-benzenilor substituiți în poziția *para* cu atomi de halogen (F, Cl, Br) sau cu grupe  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}$ , frecvența variază între  $1252$  și  $1259\text{ cm}^{-1}$ . Acidul *p*-nitrozo benzoic și 2,4,6-tribrom-nitrozo-benzenul au o frecvență mai mare ( $1285$  respectiv  $1289\text{ cm}^{-1}$ ).

Prin spectroscopia în infraroșu s-a stabilit că majoritatea nitrozo-derivaților rezultați în sintezele normale aparțin seriei *trans* [24a]. Din seria *cis*-nitrozo-derivaților alifatici face parte nitrozo-metanul, cu frecvențele  $1399$  și  $1312\text{ cm}^{-1}$ , și 1-clor-1-nitrozo-ciclohexanul, cu cele două benzi la  $1399$  și  $1350\text{ cm}^{-1}$ . În seria aromatică, numai nitrozo-benzenul ( $1409$  și  $1397\text{ cm}^{-1}$ ) și  $\alpha$ -nitrozo-naftalina ( $1409$  și  $1389\text{ cm}^{-1}$ ) au conformația *cis*. Benzile nitrozo-benzenului prezintă dicroism [25].

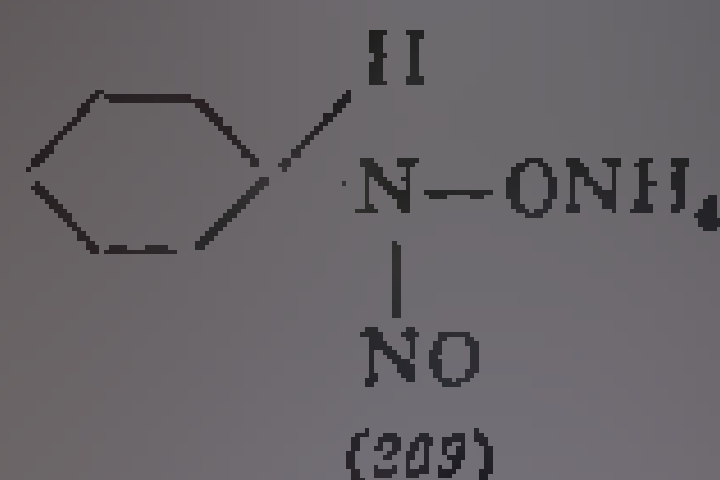
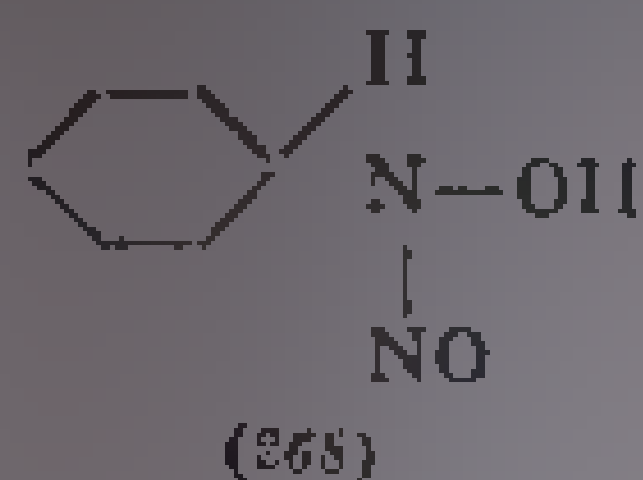
### C. DERIVAȚI ORGANICI AI HIDROXILAMINEI

Derivații organici ai hidroxilaminei,  $\text{RNHOH}$ , au fost în general puțin studiați.

Absorbția caracteristică a legăturii N—O din hidroxilamină,  $\text{H}_2\text{NOH}$ , are loc la  $894\text{ cm}^{-1}$  [26].



Alchil-hidroxilaminele absorb intens la  $869\text{ cm}^{-1}$  [27]. Banda  $\nu\text{NH}$  apare la frecvențe mai joase (aproximativ  $3250\text{ cm}^{-1}$ ) decît în amine [27, 28]. În N-nitrozo-ciclohexil-hidroxilamină (268) apar două absorbții: la  $3330\text{ (}\nu\text{OH)}$  și  $1105\text{ cm}^{-1}$ , care în sarea de amoniu (269) sînt înlocuite de benzile de la  $3077$  și  $1385\text{ cm}^{-1}$  (KBr) [29].



## D. AMINE

Aminele primare și secundare se identifică în spectrul infraroșu prin vibrațiile grupelor  $\text{NH}_2$  și  $\text{NH}$ , analoge vibrațiilor caracteristice ale grupelor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}$  din hidrocarburi. Caracterul electronegativ al atomului de azot determină, însă, o polaritate mai mare a acestor legături, iar prezența electronilor neparticipanți, mobili, ușurează modificarea constantei de forță în funcție de structură.

În regiunea vibrației de valență  $\text{N—H}$  ( $3050\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ), aminele primare au două benzi, iar cele secundare, o singură bandă; aminele terțiare neavînd hidrogen legat de azot nu absorb în această regiune [30, 31].

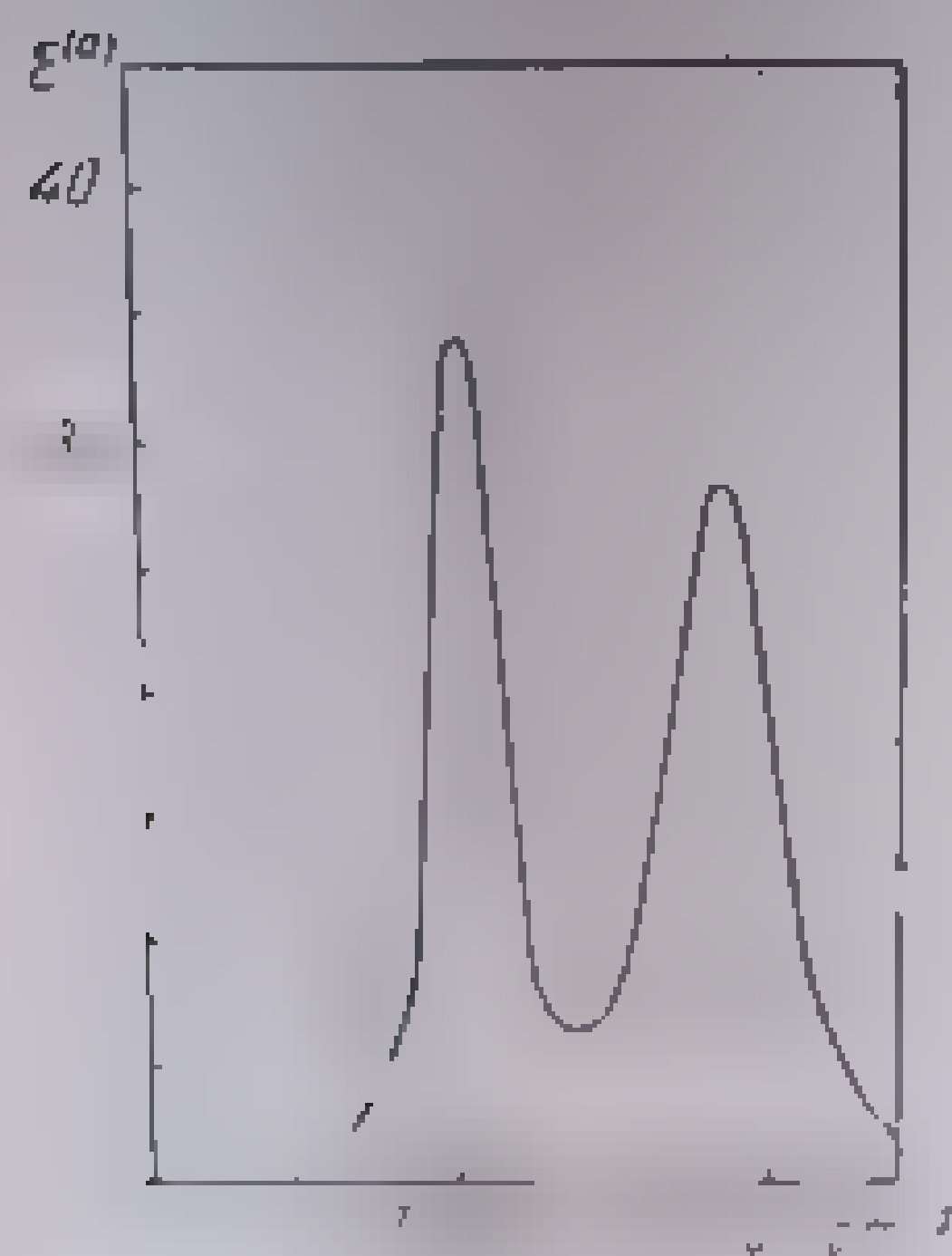
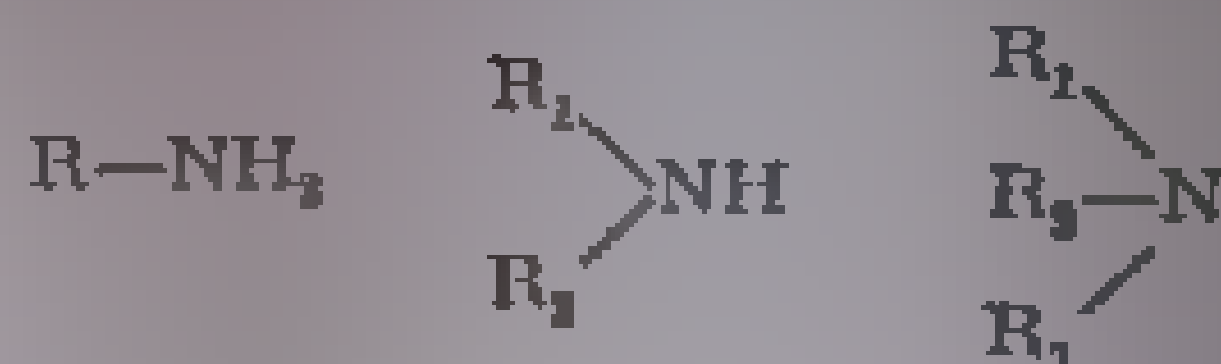


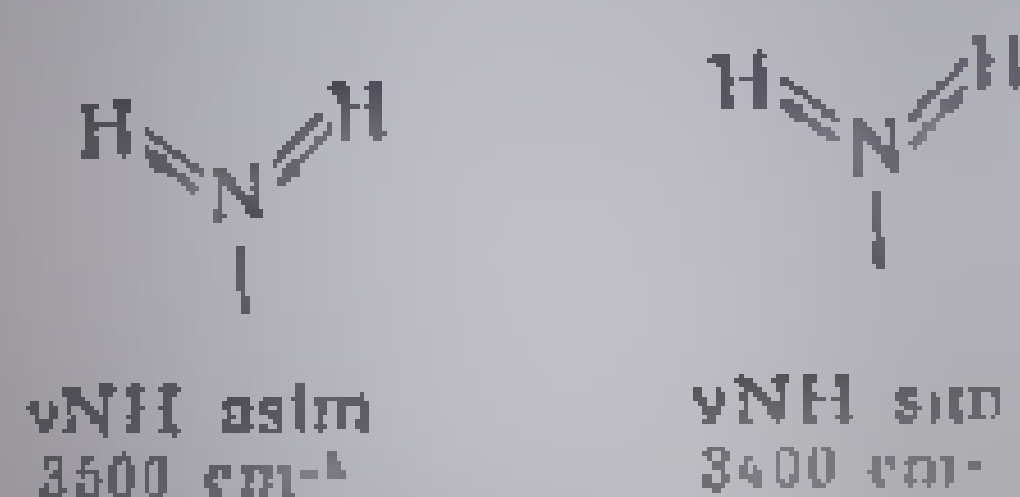
Fig. III. 81. Spectrul infraroșu al anilinei în regiunea  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ .  
—  $\nu\text{OH}$  (grupă  $\text{NH}_2$ )



Legăturile  $\text{NH}$  din amine prezintă unele proprietăți comune cu grupa  $\text{OH}$ . Din această cauză au loc uneori suprapuneri între absorbțiile celor două grupe, care împiedică identificarea lor. Din cauza caracterului mai puțin electronegativ al azotului față de al oxigenului, legăturile de hidrogen  $\text{N—H...N}$  sînt mai slabe și deplasările de frecvență de la pozițiile normale sînt mici (maximum  $100\text{ cm}^{-1}$ ). (Aceste deplasări sînt numai cu puțin mai mari decît cele care au loc la modificările stării fizice a probelor.) Față de frecvențele caracter  $\nu\text{OH}$ , frecvențele vibrațiilor  $\nu\text{NH}$  sînt mai joase. În soluții diluate, vibrațiile celor două grupe (neasociate) pot fi ușor distinse; în soluții concentrate, deosebirea este mai dificilă. În această regiune absorb, de asemenea, și moleculele asociate prin legături de hidrogen. În fig. III. 81 este redat spectrul infraroșu al anilinei în regiunea  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ , folosind o soluție în apă de tetracloar de carbon; se remarcă benzile ascuțite ale vibrației

grupei  $\text{NH}_2$ .

a. **Vibrații de valență N—H.** 1. *Amine primare.* Cele două vibrații de valență ale grupului  $\text{NH}_2$  dau loc unei vibrații simetrice și unei vibrații antisimetrice, la  $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ .



Bandă cu frecvență mai înaltă de la apă ( $\nu_{\text{OH}} = 3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ) corespunde vibrației de valență asimetrică a legăturii O—H. În amoniac, aproximativ  $3400\text{ cm}^{-1}$ , corespunde vibrației simetrice. Pentru aminele primare s-a stabilit următoarea relație empirică:

$$\nu_{\text{sim}} = 345,5 - 0,876 \nu_{\text{asim}} [\text{cm}^{-1}]$$

Abaterile de la această relație nu depășesc  $\pm 1,8\text{ cm}^{-1}$  [33].

Frecvența vibrațiilor  $\text{NH}_2$  este dependentă de natura radicalului  $\text{R}$  și de carbonat.

Aminele alifaticе au frecvențe mai joase și absorbții mai slabe decât aminele aromatice (tabela III. 114).

Tabela III.114

Frecvențe  $\nu\text{NH}_2$  în amine primare [33]

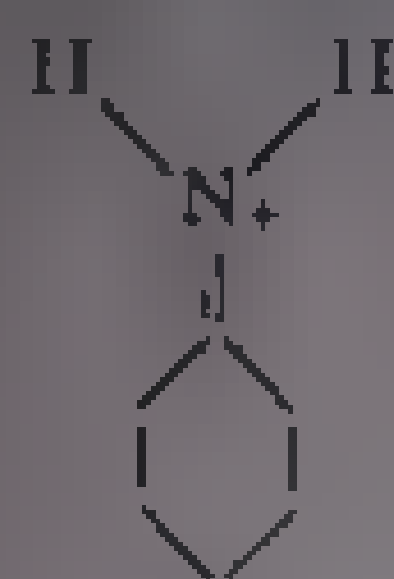
Amina	Soluție în $\text{CCl}_4$		În stare de vapori	
	$\nu_{\text{asim}}$	$\nu_{\text{sim}}$	$\nu_{\text{asim}}$	$\nu_{\text{sim}}$
Metil-amină	3598	3344	3425	3360
n-Propil amină	3390	3322	3410	3342
Izopropil amină	3383	3313	3434	3332
n-Butil amină	3387	3324	3412	3318
Anilină	3481	3391	3407	3316
$\alpha$ -Naftil amină	3472	3360	3478	3401
$\beta$ -Naftil amină	3475	3390	3484	3407

În afară de primul termen al seriei, metil-amina, care are frecvența mai înaltă, termenii seriei omologe a aminelor primare alifaticе au cele două absorbții (în soluție) la  $3387 \pm 5$  și  $3322 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ ; în stare de vapori, frecvențele corespunzătoare apar la  $3425 \pm 15$  și  $3340 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ . Aminele primare aromatice absorb la frecvențe mai înalte; în soluție benzile apar la  $3476 \pm 5$  și  $3391 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ , iar în stare de vapori, la  $3487 \pm 10$  și  $3408 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ .

Cresterea frecvenței de vibrație a legăturii NH la trecerea din serii alifatică în cea aromatică este caracteristică grupului  $\text{NH}_2$ ; această comportare este opusă față de a grupului OH sau a altor grupe care se conjugă cu inelul aromatic. Ambele grupe ( $\text{NH}_2$  și OH) au efecte electronice identice ( $-I$  și

$E$ ) și participă la conjugare cu formarea unor structuri de tipul (270) și (271) în care atomul de azot, respectiv de oxigen, se pozitivează. Ar fi de așteptat, la prima vedere, un paralelism în variația constantelor de forță ale legăturilor NH și OH. În fenol, efectele electronice determină într-adevăr

micșorarea constantei de forță (fenolii au frecvența vibrației  $\nu_{OH}$  mai joasă decât alcoolii) (tabela III. 115). La amine, efectul electronic este acoperit de un efect de hibridizare care predomină. În aminele alifatice, atomul de azot cu configurație piramidală are o hibridizare aproape  $sp^3$ . Variația constantei



(270)



(271)

de forță în funcție de structura locală (atomi sau grupe învecinate) are același sens ca în alcooli. La aminele aromatice, însă, în urma conjugării (270), are loc o modificare parțială a stării de hibridizare a atomului de azot care tinde spre hibridizare  $sp^2$ ; aceasta are ca efect mărirea caracterului  $s$  al legăturii  $N-H$ ; legătura devine mai strinsă și frecvența vibrației legăturii  $N-H$  respective crește (v. legături bogate în componenta  $s$ , cicluri mici tensionate).

Tabela III. 115

Constante de forță în legături  $O-H$  și  $N-H$  [34]

Legătura $O-H$	$k \cdot 10^{-9}$ dyn/cm	Legătura $N-H$	$k \cdot 10^{-9}$ dyn/cm
$H_2O$	7,10	$NH_3$	6,38
$CH_3OH$	6,74	$CH_3NH_2$	6,40
$C_2H_5OH$	7,00	$(CH_3)_2NH$	6,31
$n-C_4H_9OH$	6,60	$H_2C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \quad NH \quad \end{array} CH_2$	6,08
$CH_3-C(CH_3)_2OH$	6,70	$C_6H_5NH_2$	6,51
$CH_3-C(CH_3)(OH)_2$	6,72	$(C_6H_5)_2NH$	6,55
$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$	6,70	$CH_3C_6H_4NH_2$	6,50
$CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_2CH_3$	6,70	$CH_3O-C_6H_4NH_2$	6,45

[1] aminele alifatice și aromatice, intensitatea benzii  $\nu_{NH_2}$  simetrice este mai mare decât cea a benzii  $\nu_{NH}$  asimetrice, fapt explicabil prin variația intensității benzii  $\nu_{NH_2}$  la care pot contribui și electroan neparticipanți [33].

Frecvența vibrațiilor  $NH_2$  din aminele aromatice substituite în nucleu variază în funcție de constanta electronică și electrostatică ale aminelor, cu excepția constantei cinetice  $\sigma$ -Hammett [35] (v. și [16]) sau bazicitatea [16, 38].

2. *Amine secundare  $R-NH-R$* . În soluție diluată, aminele secundare prezintă o singură bandă de absorbție  $\nu_{NH}$  între 3300 și 3550  $cm^{-1}$ . La concentrarea soluției apare și o a doua bandă, cu frecvență mai joasă, a formei asociate prin legături de hidrogen.

Frecvența  $\nu_{\text{NH}}$  în aminele secundare saturate este  $3400 \text{ cm}^{-1}$  și  $3350 \text{ cm}^{-1}$ ; intensitatea benzii este foarte mică [52]. În cazul hidrazinelor  $\text{Ar-NH-R}$  și dihidrazinelor  $\text{Ar}_2\text{NH}$  frecvența este  $3400 \text{ cm}^{-1}$  și  $3410 \text{ cm}^{-1}$ . Astfel, metil-anilina și etil-anilina absorb la  $3430 \text{ cm}^{-1}$  [30, 39], iar difenil-amina, la  $3433 \text{ cm}^{-1}$  [10, 11], o dată cu creșterea masei atomice, intensitatea benzilor respective ( $\epsilon = 30 \dots 50$ ).

3. *Amine secundare ciclice.* Etilen-imina absoarbe la  $1450 \text{ cm}^{-1}$  în soluție de  $\text{CCl}_4$  [42, 43], iar piperidina, la  $3347 \text{ cm}^{-1}$  [43, 44]. În stare solidă, frecvențele sînt mai joase. Pirolidina absoarbe la  $3125 \text{ cm}^{-1}$  (KBr) [45], iar etilen-imina, la  $3341 \text{ cm}^{-1}$  [46]. Frecvența și intensitatea benzii  $\nu_{\text{NH}}$  în aminele secundare, făcînd parte dintr-un sistem heterociclic, depinde de natura atomului heterociclic respectiv și de starea fizică a substanței.

b. *Legături de hidrogen în amine.* Trecerea aminelor din stare lichidă sau solidă este însoțită de scăderea frecvenței  $\nu_{\text{NH}}$ . Deplasarea, datorită asocierii intermoleculare, este de obicei mică și nu depășește  $100 \text{ cm}^{-1}$  și este deseori de același ordin de mărime cu deplasările provocate prin înlocuirea dizolvanțului sau prin schimbări ale stării de agregare care nu sînt însoțite de asociere. Din aceste cauze, interpretarea spectrelor infraroșii în raport cu formarea legăturii  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$  a făcut obiectul multor discuții.

Se poate considera că, în dizolvanți nepolari (benzen, tetraclorură de carbon etc.), aminele sînt neasociate; de exemplu, s-a admis că prin concentrarea soluțiilor de anilină și chiar prin trecerea la lichid pur nu au loc asocieri [47]. În cazul difenil-aminei, care conține un atom de hidrogen mai acid, se observă o deplasare de circa  $30 \text{ cm}^{-1}$  a benzii  $\nu_{\text{NH}}$  la trecerea din soluție în stare solidă.

Tendința slabă de asociere a aminelor se datorește polarității mai puțin pronunțate a legăturii  $\text{N}-\text{H}$ . Creșterea acidității hidrogenului cum este cazul la difenil-amină, și mai ales în sistemele heterociclice cu inel de cinci atomi (pirol, imidazol, indol) face ca, în condiții adecvate, să apară fenomenul de asociere [48]. Grupa  $\text{N}-\text{H}$  formează legături de hidrogen cu alcoolii. S-a constatat că deplasarea frecvenței este proporțională cu exponentul de bazicitate  $pK_b$  al aminei [49, 50]. Tendința de asociere între amina și compusul hidroxilic crește cu aciditatea grupei  $\text{OH}$  [51]. La aminele alifatice, capacitatea de donator de electroni față de  $\text{CH}_3\text{OD}$  rezultă din diferența  $\Delta\nu_{\text{OD}}$  redată în tabela III. 116. Drept etalon s-a luat frecvența  $\nu_{\text{OD}} = 2689 \text{ cm}^{-1}$  din  $\text{CH}_3\text{OD}$  [52].

Tabela III. 116

Deplasări de frecvență ( $\Delta\nu_{\text{OD}}$ ) la asocierea anilină +  $\text{CH}_3\text{OD}$ 

Amina asociată	$\nu_{\text{OD}}$ asociat	$\Delta\nu_{\text{OD}}$	$pK_b$
n-Butil-amină	2454	235	10,61
n-Propil-amină	2430	250	10,79
Di-n-butil-amină	2449	240	11,31
Dietil-amină	2421	268	10,98
Dizopropil-amină	2431	258	11,05
Tri-n-butil-amină	2446	243	9,93
Trietil-amină	2400	289	10,78

Capacitatea de donori de electroni a aminelor ciclice variază cu mărimea inelului. Astfel, valorile obținute față de  $\text{CH}_3\text{OD}$  în soluție 0,1 M sînt redată mai jos [38]:

$\nu\text{OD, cm}^{-1}$	2168	2130	2127	2130
$\Delta\nu\text{OD, cm}^{-1}$	221	259	262	259
$pK_b^{(0.1M)}$	8,01	11,20	11,27	11,22

Inelul de trei atomi din etilen-imină este donorul cel mai slab și baza cea mai slabă față de proton, în apă.

Asocierea legăturii NH cu grupe cetonice scade frecvența la 3220–3210  $\text{cm}^{-1}$  [53].

La o serie de amine aromatice substituie apar mai multe benzi în regiunea  $\nu\text{NH}$ , care au fost atribuite, în unele cazuri, legăturilor N–H asociate. Astfel sînt, de exemplu,  $\beta$ -naftil-amina, 2-amino antrachinona sau *o*- și *m*-clor-anilinele, *p*-fenilen-diamina, *p*-nitro-anilina etc. [54, 55].

Pentru dovedirea unei izomerii conformaționale în aminele aromatice substituie în poziția *orto* s-au utilizat aniline parțial deuterate  $\text{RNHD}$ . Izomerii conformaționali *cis* și *trans* (272) și (273) prezintă două benzi  $\nu\text{NH}$  și două benzi  $\nu\text{ND}$ , caracteristice aminelor primare.



În compuşii  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3$  și  $\text{F}$  s-a observat o singură bandă  $\nu\text{NH}$  în  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ . În *tert*-butil-anilină apare o scindare a benzii (tabela III, 117) [56].

Tabela III.117

Frecvențele caracteristice ale  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ,  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NHD}$ ,  $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4\text{ND}_2$ 

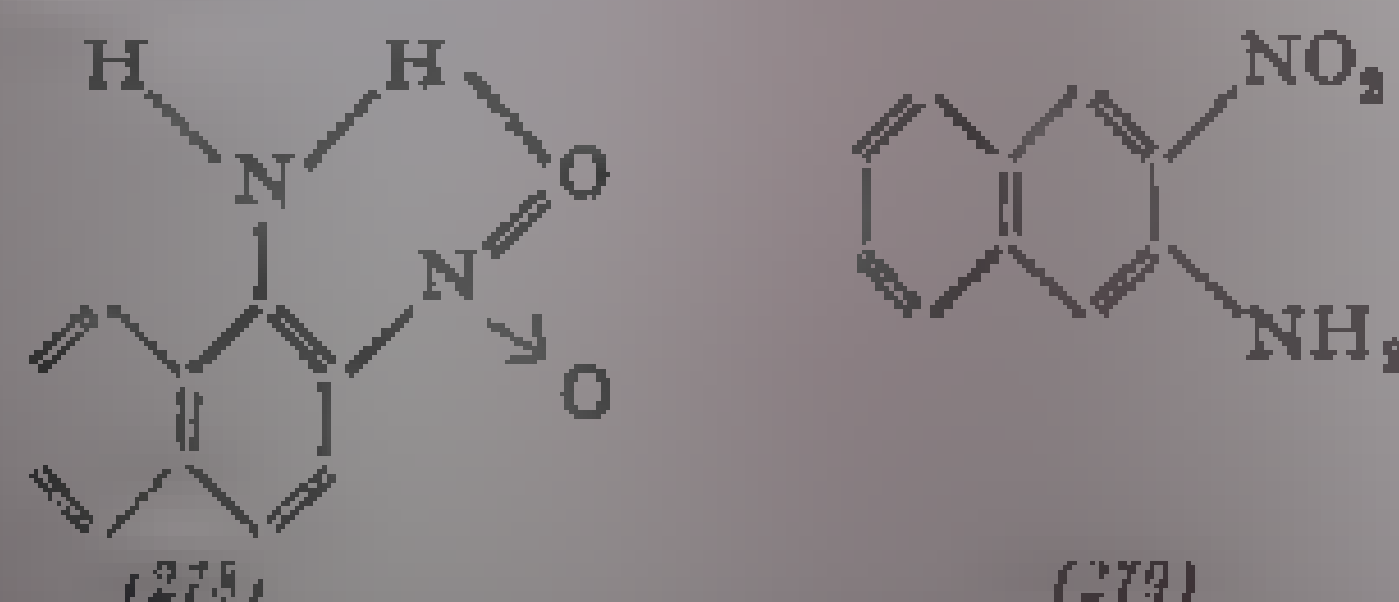
Substituentul X	Vibrația $\nu\text{N-H}$			Vibrația $\nu\text{N-D}$		
	$\nu\text{NH}_2$		$\nu\text{NHD}$	$\nu\text{ND}_2$		$\nu\text{NDH}$
	asim	sim		asim	sim	
2- <i>tert</i> -Butil	3493	3402	3470 3425	2609	2492	2562 2531
2- <i>tert</i> -Butil	—	3408	3476 3434	2616	2494	2571 2537
2- <i>tert</i> -Butil	3479	3391	3432	2597	2485 2455 2413	2534
2- <i>tert</i> -Butil	3480	3397	3436	2598	2485 2450	2538

**Legături de hidrogen intramoleculare.** Dacă în aceeași moleculă, alături de grupa amino se află grupa capabilă să funcționeze ca donator de electroni (OH, COOH, NO<sub>2</sub>), apar legături de hidrogen intramoleculare, care se pot manifesta slab, deplasările sunt mici și greu de observat. Astfel, în antrianilina (273) sunt mai vizibile deplasările de  $\nu_{\text{C=O}}$  și  $\nu_{\text{NO}_2}$  [54]. Sunt caracteristice comparațiile frecvențelor la următorii compuși

$\nu_{\text{CO}}$ , $\text{cm}^{-1}$ :	1730	1685	1730	—
$\nu_{\text{NH}}$ , $\text{cm}^{-1}$ :	—	3361	—	3130
	(274)	(275)	(276)	(277)

Esterul N,N-dimetil-antranilic (274) are frecvența normală a esterilor aromatici (1730  $\text{cm}^{-1}$ ). În esterul N-metil-antranilic (275) sunt de observat  $\nu_{\text{CO}}$  și  $\nu_{\text{NH}}$  (Pentru comparație, în soluție de  $\text{CCl}_4$  se găsește benzoatul de metil (276) este de 1730  $\text{cm}^{-1}$ , iar  $\nu_{\text{NH}}$  din N-metanilina (277), 3130  $\text{cm}^{-1}$ ).

Legătura de hidrogen intramoleculară chelatică, stabilită între grupele NH<sub>2</sub> și NO<sub>2</sub> învecinate din nitro-naftilamină, provoacă în vibrații caracteristice de frecvență [58]. Astfel, în soluții diluate de  $\alpha$ -niftil-amină, banda vibrației  $\nu_{\text{NH}}$  asim apare la 3486  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce în 1-nitro-2-amino-naftalina se deplasează la 3528  $\text{cm}^{-1}$ . Absorbția NH asim scade de la 3412  $\text{cm}^{-1}$  la 3378  $\text{cm}^{-1}$ ; concomitent se modifică și frecvența  $\nu_{\text{NO}_2}$  de la 1310  $\text{cm}^{-1}$ . În acest caz, conjugarea chelatică stabilizează structura (278).



În 2-nitro-3-amino-naftalină (279), caracterul de dublă legătură din poziția 2,3 fiind mai slab, structura chelatică nu este suficient de stabilizată și frecvența nu se modifică (v. și „Diole”).

Deplasări mari se observă în compuși chelatici ai  $\beta$ -amino-cetonelor  $\alpha,\beta$ -nesaturate [59].

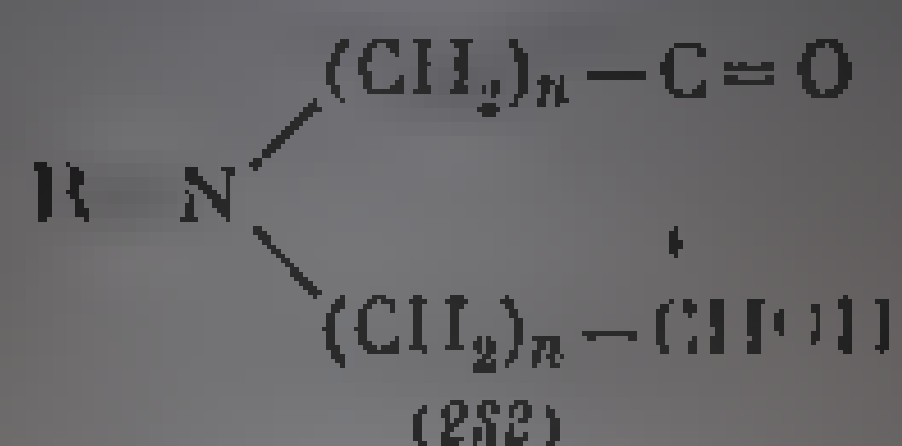
c. **Efecte transanulare în amino-cetone ciclice.** Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  joasă din unii alcaloizi cu inel de zece atomi a fost explicată prin existența unor efecte transanulare de tipul (280) [60].



Dispariția totală a absorbției grupeii carbonil a fost atribuită formării unor legături transanulare (281) [61]. Studii sistematice ale unor 1-alehil-1-



azacielanolone (amino-acilolone) (282) cu inele de opt pînă la 23 atomi de carbon ( $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$ ) au arătat că prezența interacțiunilor transanulare este dependentă de mărimea inelului și de volumul substituentului  $R$  de la azot [62-65]. Frecvențele observate sînt redată în tabela III.118.



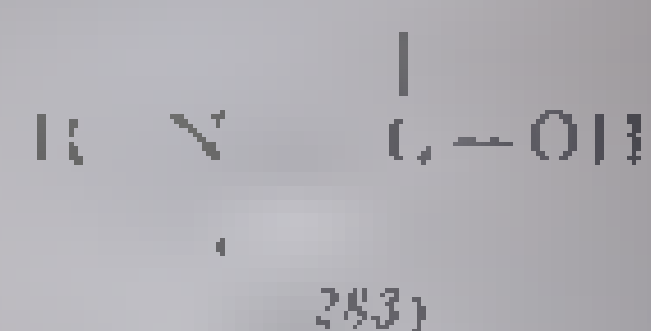
1-Alchil-1-azacielanolonele cu inele de 7,11,13,15,17,19,23 atomi de carbon absorb normal, la  $1700-1710 \text{ cm}^{-1}$ . În compuşii cu inele de 8,9

Tabela III.118

Frecvențe  $\nu\text{CO}$  și  $\nu\text{NH/OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în 1-azacielanolone

R	Compusul		Baza liberă		Perclorat	
	$n$	Numărul atomilor din inel	$\nu\text{CO}$	$\nu\text{OH}$	$\nu\text{CO}$	$\nu\text{NH/OH}$
$C_6H_5$	2	7	1701	3458	—	—
$CH_3$	3	9	1666	3410	—	3440
$C_2H_5$	3	9	1671	3428	—	3425
$CH_3$	4	11	1700	3462	1710	3480
$C_2H_5$	4	11	1705	3470	—	—

și 10 atomi frecvențele  $\nu\text{CO}$  sînt mai joase; scăderea este atribuită unei interacțiuni de tipul (280). La formarea percloratului, în inelul de 9 atomi banda  $\nu\text{CO}$  dispare din cauza stabilirii unei legături transanulare (283); absorbția re apare la inelul de 11 atomi [66].



Acilolonele cu inele pînă la 15 sînt de sistem mai complicate. În compusul (284) frecvența  $\nu\text{CO}$  este de  $1704 \text{ cm}^{-1}$ , iar în percloratul respectiv dispare  $\nu\text{CO}$  [67].

În compuşii cu inele de 17 și 19 atomi se observă un efect de volumul substituentului  $R$  de la azot. În compuşii cu inele de 17 atomi la radicali de opt și nouă atomi [62, 63]

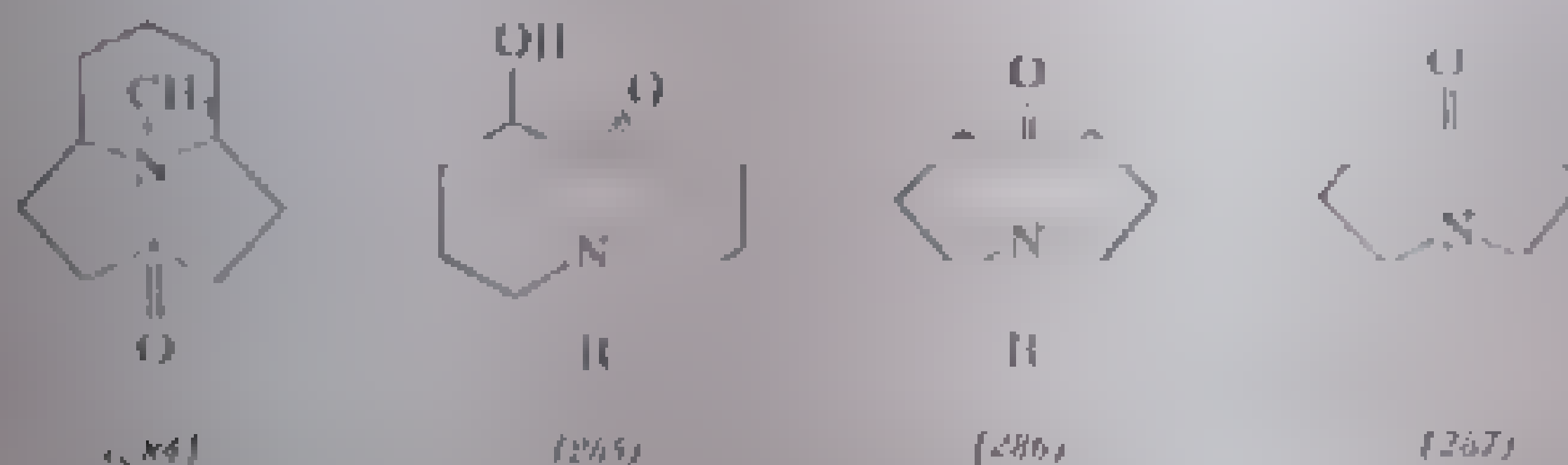
(285), prin mărirea volumului radicalului  $R$  de la metil la *tert*-butil, frecvența  $\nu\text{CO}$  scade de  $1660 \text{ cm}^{-1}$  la  $1638 \text{ cm}^{-1}$ , aceasta arată că interacțiunile transanulare apar în grupul  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{N}-\text{R}$  este împiedicată de volumul mare al radicalului. Inelul de opt pînă are un efect similar [62, 63]. În perclorații respectivi se formează legături covalente

$\text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{OH}$  numai la compuşii cu  $R = CH_3, C_2H_5, (CH_3)_2CH$ ; în percloratul

compusului (285) cu  $R = \text{terf-butil}$ , frecvența  $\nu\text{CO}$  apare normal la

1706  $\text{cm}^{-1}$ . Valorile frecvenței în funcție de substituenți este redată în Tab. III.119.

În amino cetonă (286) cu înel de opt atomi în care  $R = \text{CH}_3$ , frecvența  $\nu(\text{O})$  este de 1683  $\text{cm}^{-1}$ ; în perclorat absorbția  $\nu(\text{O})$  nu apare, ci banda  $\nu(\text{OH})$  este situată la 3380  $\text{cm}^{-1}$  (structură tip 281). În compuşii (285) și (286) în care  $R$  este un rest ciclopropil [de exemplu (287)], valoarea de  $\nu(\text{O})$  este o măsurătoare exactă a forței înrăurii (frecvența  $\nu(\text{O}) = 1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$  în timp ce la  $R = \text{ciclohexil}$  este de 1687  $\text{cm}^{-1}$ ).



d. **Vibrații de deformare N—H.** În spectrele aminelor secundare primare, benzile vibrațiilor de deformare N—H sunt situate în 1500–1640  $\text{cm}^{-1}$  (deformație în plan) și 650–900  $\text{cm}^{-1}$  (deformație în afara planului) [68].

Aminele primare absorb între 1590 și 1640  $\text{cm}^{-1}$ . La aminele aromatice banda este dificil de identificat, deoarece se suprapune cu benzile inelului aromatic: *o*-clor-anilina absoarbe la 1613  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce *m*-clor-anilina are două benzi în această regiune (1613 și 1597  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabela III.119

Frecvențe  $\nu(\text{O})$  și  $\nu(\text{NH/OH})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în 1-alehil-1-azaceticanolone (285) și perclorați

R	Baza liberă		Perclorat	
	$\nu(\text{O})$	$\nu(\text{NH/OH})$	$\nu(\text{O})$	$\nu(\text{NH/OH})$
$\text{CH}_3-$	1666	3410	—	3440
$\text{C}_2\text{H}_5-$	1671	3428	—	3425
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	1691	3465	—	3435, 3285
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	1638	3480	1706	3331
$>$	1695	—	—	—

La asociere, frecvența vibrației de deformare manifestă o ușoară creștere [69]. Banda vibrației în afara planului apare la toate aminele între 650 și 900  $\text{cm}^{-1}$  și este de obicei largă [70].

În aminele secundare alifatice și ciclice, absorbția  $\delta(\text{NH})$ , foarte slabă, este greu de identificat; regiunea probabilă este cuprinsă între 1490 și 1580  $\text{cm}^{-1}$ . La aminele secundare aromatice absorbția se confundă cu vibrația de înel din această regiune. Prin deuterare s-a stabilit o bandă la 1540  $\text{cm}^{-1}$  care ar putea fi atribuită unei vibrații  $\delta(\text{NH})$  cuplată cu vibrația  $\nu(\text{CN})$  [71].

e. **Vibrații de valență C—N.** Frecvența vibrației  $\nu(\text{C—N})$  nu diferă de a legăturii  $\text{C—C}$ ; intensitatea este însă mai mare. În seria alifatică se atribuie acestei vibrații o bandă de intensitate medie între 1028 și 1190  $\text{cm}^{-1}$  [18, 72].

Aminele terțiare prezintă două absorbții. Aminele secundare prezintă o bandă între 1095 și 1190  $\text{cm}^{-1}$  [18, 72].

În aminele aromatice frecvențele sînt mai înalte din cauza măririi ordinului legăturii C—N datorită conjugării cu înelul aromatic [18, 71].

În funcție de structura aminei, banda apare în următoarele regiuni:

	$\text{cm}^{-1}$
amine primare	1250—1310
amine secundare	1250—1350 (1211—1262)
amine terțiare	1310—1360

La aminele aromatice N—alchilate apar două benzi, la 1250—1360  $\text{cm}^{-1}$  și 1180—1280  $\text{cm}^{-1}$ . Banda cu frecvență mai înaltă a fost atribuită legăturii  $\text{C}_{\text{aril}}-\text{N}$ , iar cea cu frecvență mai joasă, legăturii  $\text{C}_{\text{alchil}}-\text{N}$  [69].

f. **Grupa  $\text{CH}_3-\text{N}$ .** Grupa  $\text{CH}_3$ , legată de un atom de azot ( $\text{CH}_3-\text{NHR}$ ) într-o amină alifatică, absoarbe la 2780—2805  $\text{cm}^{-1}$ ; în aceleași limite apare absorbția și la amine terțiare ciclice. În N-metil-aminele aromatice ( $\text{Aril}-\text{N}(\text{CH}_3)$ ) frecvența este cuprinsă între 2815 și 2820  $\text{cm}^{-1}$  [73].

Grupa dimetil-amino ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>N— se identifică ușor prin două absorbții specifice, la 2810—2825  $\text{cm}^{-1}$  și 2765—2775  $\text{cm}^{-1}$ , avînd coeficienți de extincție ( $\epsilon$ ) de 100—180 și 125—215. În afară de aceasta apare o absorbție slabă ( $\epsilon=25...45$ ) la 2730  $\text{cm}^{-1}$ . Dacă grupa dimetil-amino este legată de un rest aromatic,  $\text{Ar} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , apare o singură absorbție la aproximativ 2800  $\text{cm}^{-1}$  cu  $\epsilon=60...70$ .

## E. DERIVAȚII AMINELOR

### a. Sărurile aminelor

Din punct de vedere vibrațional, grupa  $-\text{NH}_3^+$  din sărurile aminelor primare prezintă o analogie cu grupa  $-\text{CH}_3$ ; o bandă largă, intensă, la circa 3020  $\text{cm}^{-1}$  (b. de la amoniu) corespunde vibrațiilor  $\nu\text{NH}_3^+$  simetrice și asimetrice. Dacă această se suprapune cu cele datorite vibrațiilor de valență C—H, la aproximativ 2700  $\text{cm}^{-1}$  apare uneori o bandă de intensitate medie (atribuită unei armonici).

Vibrațiile  $\delta\text{NH}$  asimetrice și  $\delta\text{NH}_3^+$  simetrice sînt identificate prin absorbțiile de la 1570—1600  $\text{cm}^{-1}$  și aproximativ 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; ele se deosebesc greu mai ales la compuşii aromatici.

Sărurile primare, secundare și terțiare conțin grupele  $>\text{NH}_2$  și  $>\text{NH}$  și se caracterizează prin absorbție largă, cuprinsă între 2250 și 2700  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru determinarea acestor grupe este necesară studiarea vibrațiilor de deformare din regiunea 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

Sărurile cationice  $\text{R}_3\text{N}^+$  au cu frecvențe caracteristice în infraroșu.

### b. Aminoacizi

Absorbția legăturii N—O în aminoacizii alifatici  $\text{R}_2\text{N}-\text{O}$  produce o bandă foarte intensă la 950—970  $\text{cm}^{-1}$  [71].

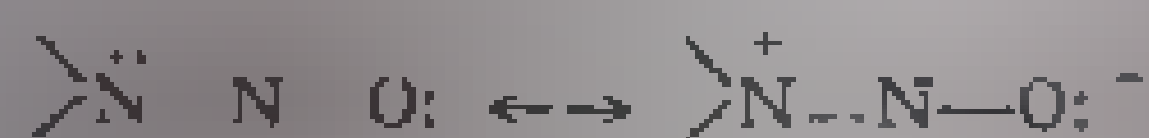
Anumele terțiar heterociclice absorb la frecvențe mult mai înalte (1200–1300  $\text{cm}^{-1}$ ), poziția benzii, în aceste structuri, este dependentă de efectul electronic al substituenților din nucleu (v. Comparații heterociclice [75]). Creșterea frecvenței se situează marit în ordinea  $\text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV}$  și  $\text{N}=\text{O}$  pare contribuiția mai mare a structurii  $\text{N}=\text{O}$ .

### c. Nitramine

Grupa funcțională a nitraminelor este  $-\text{CO}-\text{N}(\text{R})_2-\text{NO}_2$ , azotul fiind legat de un atom de azot:  $-\text{N}-\text{NO}_2$ . Vibrația de valență asimetrică  $\nu\text{NO}_2$  are aproximativ aceeași frecvență ca în  $\text{HNO}_2$  și în hidrocarburilor, și anume de 1530–1580  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrația simetrică are frecvențe cuprinse între 1200 și 1290  $\text{cm}^{-1}$  [76, 77].

### d. Nitrozamine

Vaporii de alchil-nitrozamine monomere  $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$  absorb intens la 1490  $\text{cm}^{-1}$ . În soluție de  $\text{CCl}_4$ , frecvența scade la 1450  $\text{cm}^{-1}$  [78–81]. În stare lichidă, forma dimetizată produce o absorbție la 1360  $\text{cm}^{-1}$ , în regiunea vibrațiilor  $\text{N}^+=\text{O}$  din aminoxizi heterociclici în care contribuția unor structuri limită cu legături duble  $\text{N}=\text{O}$  este relativ mare (v. și Dimeri nitrozo-derivaților):



## F. AZOMETINE

Azometinele  $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$  (baze Schiff) prezintă absorbții în regiunea dublei legături, între 1630 și 1690  $\text{cm}^{-1}$ , datorite grupei  $\text{C}=\text{N}$ . În limitele de mai sus, frecvența  $\nu\text{C}=\text{N}$  din azometine depinde de natura radicalului  $\text{R}$  și  $\text{R}'$  (v. tabela III.120) [82, 83].

Intensitatea benzilor este variabilă; ea crește ușor la ramificarea catenei. În compuși conjugați, frecvența scade, iar intensitatea absorbțiilor devine mai mare.

În seria azometinelor în care  $\text{R}$  și  $\text{R}'$  sînt radicali alchil sau izoalchil, frecvența este cuprinsă între 1661 și 1672  $\text{cm}^{-1}$ . Lungimea catenei sau gradul de ramificare nu influențează prea mult vibrația.

În fenilalchil-derivați conținând grupa fenil neconjugată cu legătura  $\text{C}=\text{N}$ , frecvența scade puțin (1653–1669  $\text{cm}^{-1}$ ) indiferent dacă fenilul corespunde radicalului  $\text{R}$  sau  $\text{R}'$ .

Tabela III.120

Frecvențe  $\nu\text{C}=\text{N}$  în azometine  $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$

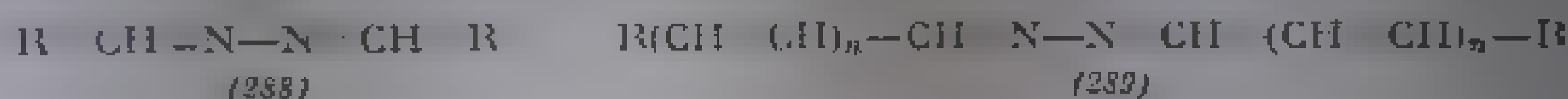
$\text{R}$	$\text{R}'$	$\nu\text{C}=\text{N}$ , $\text{cm}^{-1}$
Alchil	Alchil	1661–1672
Fenil	Alchil	1629–1656
Fenilalchil	Fenilalchil	1653–1669
Fenil	Fenil	1645–1650
Dublă legătură ( $\alpha, \beta$ )	Alchil	1658–1664

Spre deosebire de compuși în care R și R' — alchil, compuși ramificați în  $\alpha$  au frecvența puțin mai înaltă decât cei cu catena normală sau cu ramificare în poziții mai îndepărtate.

Conjugarea cu inelul aromatic scade frecvența  $\nu\text{C}=\text{N}$  la  $1645-1650\text{ cm}^{-1}$ . Prin conjugare cu dublele legături  $\text{C}=\text{C}$  în azometinele nesaturate, frecvența  $\text{C}=\text{N}$  scade ușor ( $1658-1661\text{ cm}^{-1}$ ). Fenomenul este mai accentuat la stăruirea.

## G. AZINE

Azinele conțin dubla legătură  $\text{C}=\text{N}$ . Aldazinele (288), asemănătoare cu azometinele, absorb la  $1580-1670\text{ cm}^{-1}$  [84, 85]. Acetaldazina absoarbe la  $1661\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CHCl}_3$ ). În spectrul azinelor unor aldehide polienice (289), în care  $n=2, 4, 6, 8$  și 10, apar mai multe benzi în regiunea dublei legături, neputându-se distinge vibrația  $\nu\text{C}=\text{N}$  de  $\nu\text{C}=\text{C}$ . Frecvența maximă scade cu creșterea numărului de duble legături conjugate (v. Alchene). Benzile principale (mai intense) au frecvențele la  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  și la  $1550-1580\text{ cm}^{-1}$ . Aldazina crotonaldehidei are trei benzi, la  $1521, 1529$  și  $1650\text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CHCl}_3$ ).



Vibrația de deformare  $\text{CH}$  din azinele alifatică produce absorbții în regiunea  $1440-1450\text{ cm}^{-1}$ . În azina furfuralului frecvența este mai mare (circa  $1470\text{ cm}^{-1}$ ).



$\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$  din azoxi-derivații alifatici produce o bandă la  $1250-1316\text{ cm}^{-1}$ , iar legătura  $\text{N}=\text{N}$  la  $1490-1515\text{ cm}^{-1}$  [86]. În spectrul azoximetanului  $\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{O}$  benzile apar la  $1312$  și  $1527\text{ cm}^{-1}$ , iar la



Grupa cromoforă  $\text{N}=\text{N}$  se caracterizează în spectrul ultraviolet și vizibil. În spectrul infraroșu, absorbția este slabă și nu apare cu intensitate suficientă în molecule asimetrice. S-au observat benzi la  $1570 \pm 8\text{ cm}^{-1}$  și  $1046 \pm 14\text{ cm}^{-1}$  în azo-derivații aromatici  $\text{aril}-\text{N}=\text{N}-\text{aril}$  [89, 90]. *trans* Azoben-

zenul absoarbe la 1457, 970 și 750  $\text{cm}^{-1}$ , iar *trans*-azobenzenu, la 1350 și 1220  $\text{cm}^{-1}$  [91, 92]. Acești doi izomeri au o bandă caracteristică la 920  $\text{cm}^{-1}$ , care lipsește la hidrazobenzen [91].

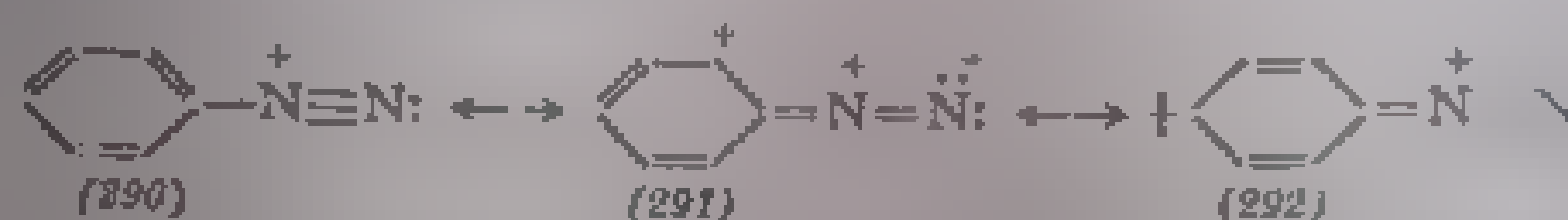
Specțiile azobenzenului și ale compuşilor 4,4' substituți cu halogen, cu grupe metil, etil și n-biloți, în diferite izolații și în starea obiectului unor încercări de dimerizare pe baza structurii lor [93]. Studiul în lumină polarizată, al acestor compuşii prezintă, în sine, o serie de aspecte evidente [94].

## J. DIAZO-DERIVAȚI

### a. Săruri de diazoniu

Absorbția caracteristică din sărurile de diazoniu este determinată de cationul  $\text{Aril-N}_2^+$ .

Repartiția electronică din sărurile de diazoniu este reprezentată prin structurile (290), (291), (292):



Contribuția maximă la starea reală o are structura (290).

De aceea, în sărurile de diazoniu, absorbția grupe  $\text{CN}_2$  se plasează în regiunea triplei legături: 2237–2304  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}-\text{N}$ , 2212–2257  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu\text{N}=\text{N}$ , 2240–2300  $\text{cm}^{-1}$ ). Poziția

benzii este influențată în primul rând de structura cationului. Schimbarea anionului duce la deplasări pînă la 40  $\text{cm}^{-1}$ ; frecvențele cele mai înalte apar la fluoroborati.

În tabela III.121 sînt comparate absorbțiile în infraroșu ale unei serii de săruri de benzen-diazoniu [95, 96].

Substituenții atrăgători de electroni favorizează structura (290) făcînd să crească frecvența  $\nu\text{N}_2$ ; efectul este însă slab. O influență considerabilă exercită substituenții cu efect +E puternic. De exemplu,

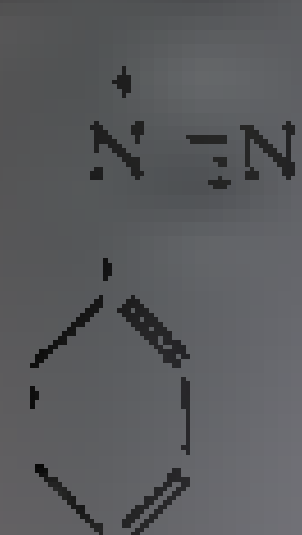
Tabela III.121

Frecvențe  $\nu\text{N}_2$  în săruri de diazoniu [95, 96]

Cationul de diazoniu	Anionul	Frecvența $\nu\text{N}_2$ , $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2283
	$\text{ZnCl}_4^{2-}$	2268
	$\text{FeCl}_4^-$	2256
	$\text{JCl}_3$	2257
	$\text{Cl}^-$	2252
<i>p</i> - $\text{CH}_3$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2283
	$\text{ZnCl}_4^{2-}$	2257
<i>p</i> - $\text{O}_2\text{N}$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2306 (2296)
<i>m</i> - $\text{HO}$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2288
<i>p</i> -( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) $_2\text{N}$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2151
<i>p</i> - $\text{HO}$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2110
$\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	$\text{BF}_4^-$	2298
	$\text{ZnCl}_4^{2-}$	2270



*p*-dialchil-amino- anilinele diazotate absorb la 2137—2151  $\text{cm}^{-1}$ ; aceasta constituie dovada unei deplasări accentuate spre structurile (291) și (292).



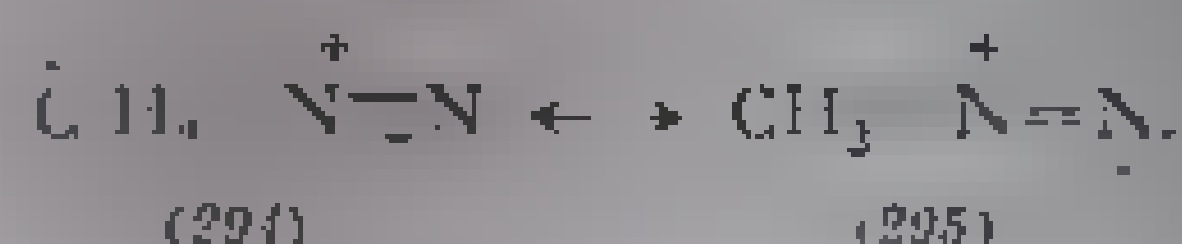
În fluoroboratul de *p*-amino-benzen-diazoniu (2183  $\text{cm}^{-1}$ ), contribuția structurii (292) este mai mică decât în dialchil-amino-derivați.

În acidul diazo-sulfanilic (293), frecvența de 2273  $\text{cm}^{-1}$  corespunde structurii amfionice cu azot triplu legat.

Deplasările considerabile din sarea de diazoniu a *p*-amino-fenolului se datorează structurii de chinon-diazidă (v. acolo p.391).

### b. Diazo-alcani, diazo-alkene

Primul termen al seriei, diazo-metanul, a fost mult studiat [97—100]. În spectrul diazo-metanului, în stare gazoasă, s-a atribuit vibrației  $\text{N}_2$  banda paralelă cu frecvența de 2100  $\text{cm}^{-1}$ . În soluție, această bandă apare la 2075  $\text{cm}^{-1}$ . Structura electronică a diazo-metanului poate fi reprezentată prin formulele (294) și (295) [101].



Prin înlocuirea atomilor de hidrogen din diazo metan cu radicali alchil, frecvența scade. În compașii monosubstituiți  $\text{R}-\text{CHN}_2$ , frecvența este de 2037—2049  $\text{cm}^{-1}$ , iar în cei disubstituiți  $\text{R}_2\text{CN}_2$ , frecvența este de 2012—2033  $\text{cm}^{-1}$  [102]. Frecvențele sînt mult mai joase decât ale diazo-derivaților aromatici (aproximativ 2270  $\text{cm}^{-1}$ ), ceea ce demonstrează caracterul mai slab de triplă legătură al celor doi atomi, datorită contribuției mai mare a structurii (295). Scăderea frecvenței vibrației secundare se datorește unui efect de masă.

Favorizarea structurilor (294) sau (295) prin substituirea inelului benzenic din fenil-diazometan cu grupe cu efect  $-E$  ( $\text{NO}_2$ ) sau  $+E$  ( $-\text{NR}_2$ ) duce la deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte. În primul caz, și mai joase, în cel de-al doilea. Fenil-diazometanul (296) absorbe la 2083  $\text{cm}^{-1}$ ; contribuția structurii (297) este evidentă [103].



(296)

(297)

1, 1, 1, 1-III-122 sînt rezalte frecvențele caracteristice ale unor diazo-1,1,1,1-tetra-substituiți, diazo-ctone și diazo-esteri.

Tabela III.122

Frecvențe caracteristice în diazo-derivați, soluție în CCl<sub>4</sub> [104]

Diazo-derivatul	Frecvența, cm		
D i a z o - a l c a n i (R <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> )			
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	2100	1621	1330
CH <sub>3</sub> CHN <sub>2</sub>	2100	1621	1330
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHN <sub>2</sub>	2100	1621	1330
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHN <sub>2</sub>	2100	1621	1330
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHN <sub>2</sub>	2100	1621	1330
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHN <sub>2</sub>	2100	1621	1330
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	2100	1621	1330
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHN <sub>2</sub>	2101	1629	1330
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHN <sub>2</sub>	2101	1629	1330
D i a z o - c e t o n e (RCOCHN <sub>2</sub> )			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCHN <sub>2</sub>	2092	1621	1330
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCHN <sub>2</sub>	2101	1621	1330
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCHN <sub>2</sub>	2101	1629	1330
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COCHN <sub>2</sub>	2092	1617	1330, 1335
$\alpha$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -COCHN <sub>2</sub>	2088	1613	1330, 1335
$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -COCHN <sub>2</sub>	2092	1613	1330, 1335
D i a z o - c e t o n e (RCO-CN, R')			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCN <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2062	1623	1330
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCN <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2062	1613	1330
D i a z o - e s t e r i (N <sub>2</sub> CHCOOR)			
N <sub>2</sub> CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2101	1695	1376, 1318

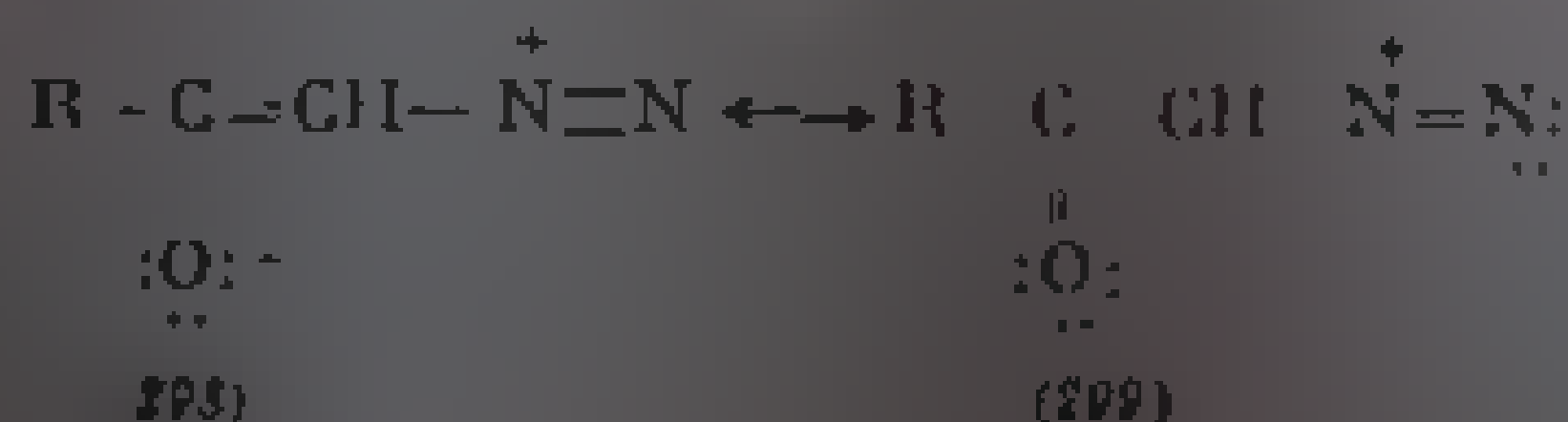
## c. Diazo-cetone

Diazo-cetonele se caracterizează prin trei benzi intense, la 2058–2100, 1600–1650 și 1330–1390 cm<sup>-1</sup>. Prima bandă apare în diazo-cetonele de tipul RCOCHN<sub>2</sub> la 2088–2101 cm<sup>-1</sup>, iar în RCOCHN<sub>2</sub> la 2058–2075 cm<sup>-1</sup>. (Majoritatea compușilor din urmă absorb însă la 2058–2062 cm<sup>-1</sup>.) Absorbțiile sunt atribuite grupei diazo [101, 105].

Cea de-a doua bandă, atribuită vibrației grupei carbonil, apare între 1600 și 1650 cm<sup>-1</sup>. În compușii cu R = alchil apare invariabil între 1615–1617 cm<sup>-1</sup>. (Fac excepție diazo-camforul și diazo-acenaftenona, care prezintă absorbții intense la 1681–1685 cm<sup>-1</sup>). La R = aril frecvența scade puțin (1605–1629 cm<sup>-1</sup>).

Toate diazo-cetonele au o a treia bandă intensă între 1333 și 1389 cm<sup>-1</sup> (uneori dedublată).

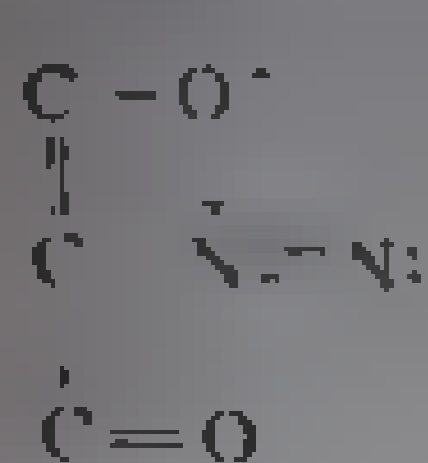
Frecvența  $\nu$ N<sub>2</sub> mai înaltă din diazo-cetone se explică prin contribuția unor structuri (298) la care participă și oxigenul grupei carbonil accentuând caracterul de triplă legătură din grupa diazo [101].



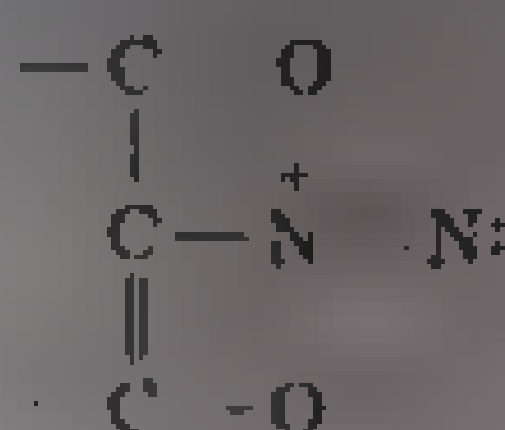
O dată cu creșterea frecvenței grupei diazo are loc scăderea frecvenței  $\nu_{\text{C=O}}$ .

Deplasări în acest sens apar și în *diazo-esteri*. De exemplu, esterul diazo-acetic prezintă absorbții în cele trei regiuni, la 2101 ( $\text{N}_2$ ), 1695 ( $\nu_{\text{CO}}$ ) și 1348, 1376  $\text{cm}^{-1}$ .

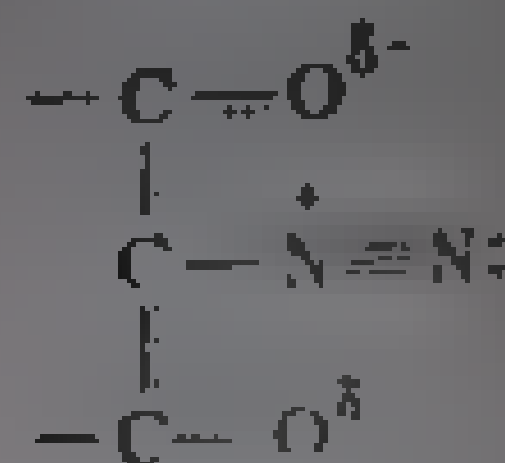
În diazo-cetone și diazo-esteri cu mai multe grupe  $\text{C=O}$  în moleculă, din deplasările frecvențelor grupei  $\text{N}_2$  și  $\text{C=O}$  se pot aprecia contribuțiile structurilor betainice (300)–(302).



(300)



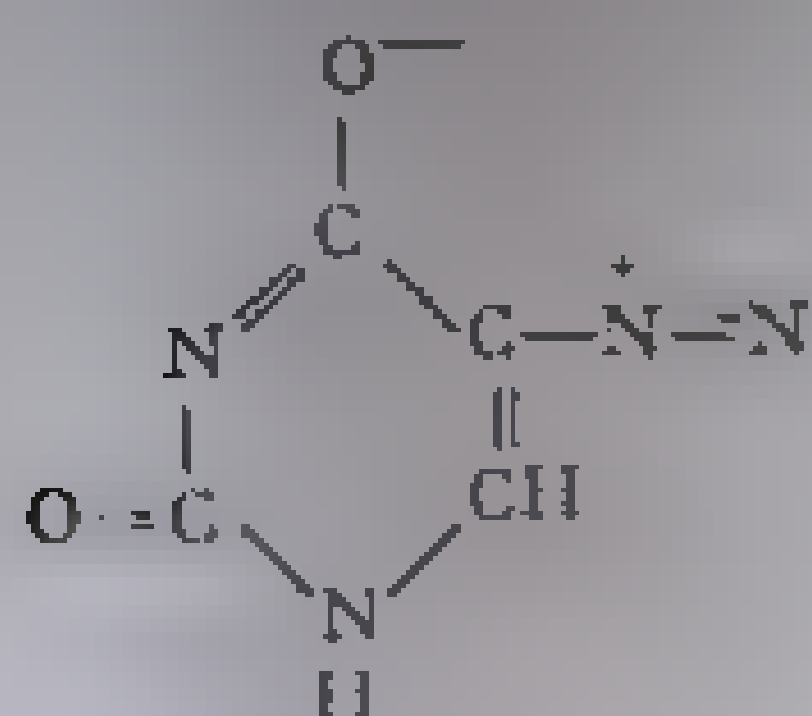
(301)



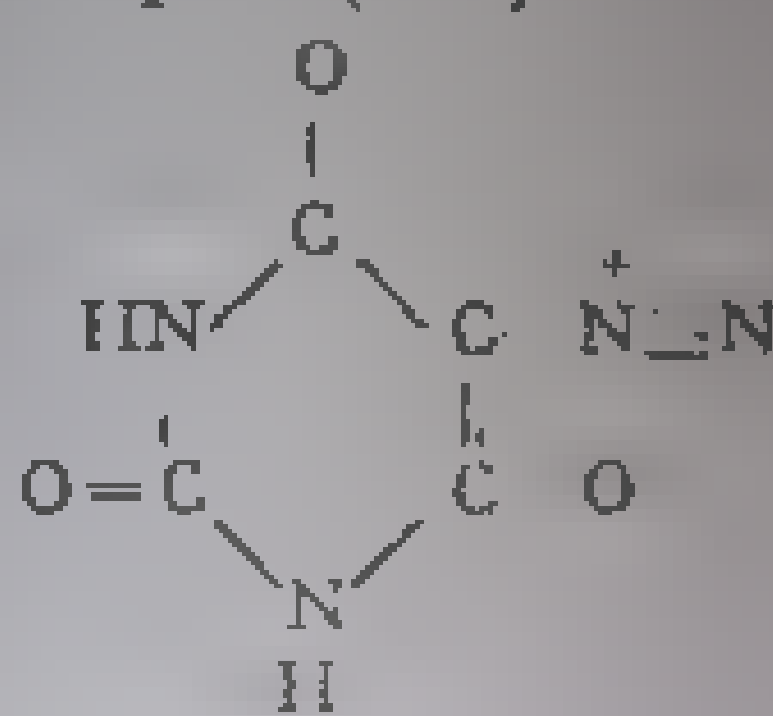
(302)

Efectul grupei carbonil din diazo-cetone în favorizarea structurii betainice (300) este mai mare decât al grupei  $\text{COOR}$  din diazo-esteri.

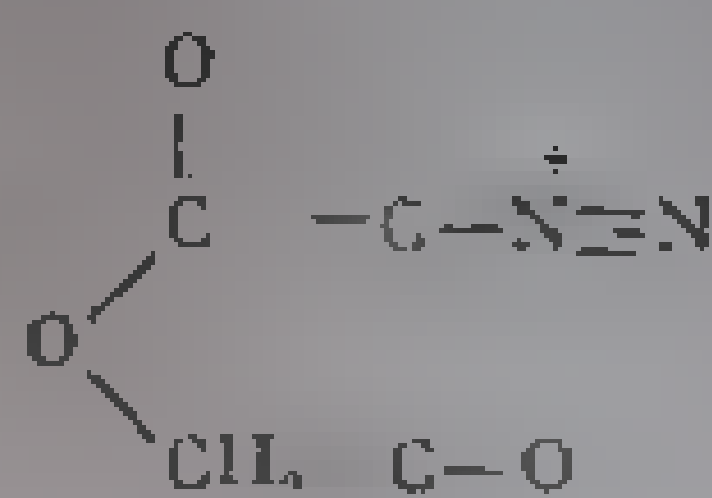
Frecvența cea mai înaltă o are diazo-uracilul (303), acidul diazo-barbituric (304) și acidul diazo-tetronic (305) (2151–2188  $\text{cm}^{-1}$ ) în care predomină structura betainică de tipul (300).



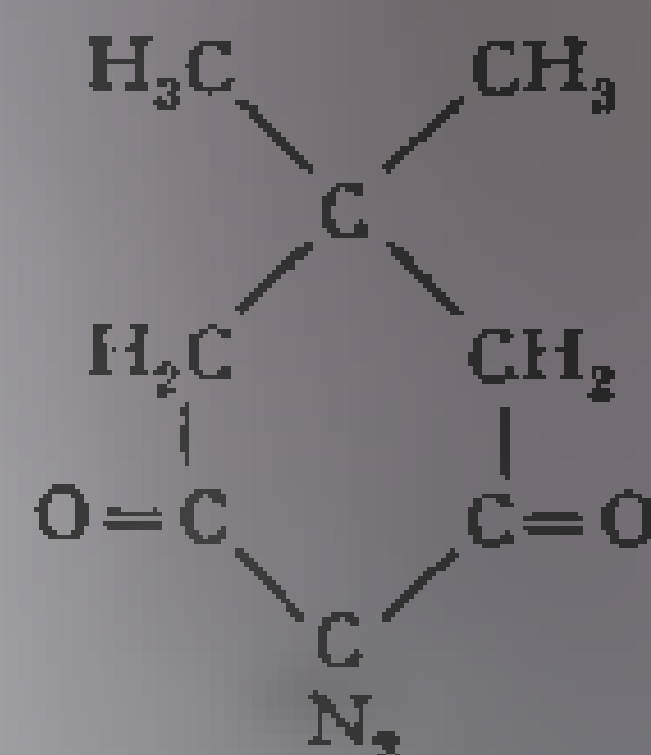
(303)



(304)



(305)



(306)

În diazo-dimetil-tetrahidrozaurin (306), contribuția structurii (300) scade (2151  $\text{cm}^{-1}$  adiacent cu o absorbție distinctă la 2193  $\text{cm}^{-1}$  și 2257  $\text{cm}^{-1}$ ). Această structură apare și în esterul benzoil diazo-acetic (307).



(308)



(309)

Contribuția structurii (300) scade, de asemenea, în esteri *bis-diazo- $\beta$ -cetonic* (308), în care  $n = 1 \dots 7$  (2146–2160  $\text{cm}^{-1}$ ).

*bis-Diazo-cetonele* (309) ( $n = 1 \dots 7$ ), cu o singură grupă  $\text{C=O}$  alături de grupa diazo, absorb la limita inferioară a regiunii  $\text{I} - \text{VII}$  și în compuneri cu structurile (310) [corespunzătoare diazo-cetonei (308) și diazoacetonei (309) în care  $n = 0$ ]



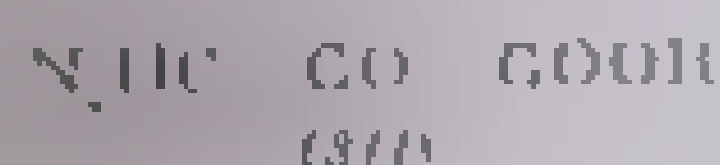
(310)

prin care contribuția structurii limită (300), ca și în cazul compușilor (303), (304).

O dată cu creșterea frecvenței grupei diazo are loc o scădere a frecvenței  $\nu_{\text{C=O}}$  din cetone sau ester. Frecvența grupei carbonil din diazo-cetonele

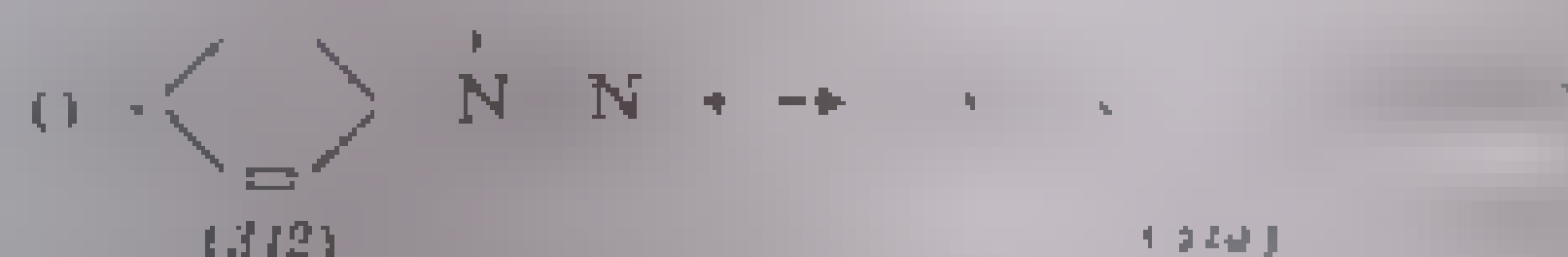
(309) este de 1620—1626  $\text{cm}^{-1}$ ; în esterul benzoil-diaz-acetic (307), sub influența inelului benzenic, frecvența scade la 1618  $\text{cm}^{-1}$ . În bis-diazo-ceto-esterii (308), frecvența crește o dată cu creșterea lui  $n$ , astfel pentru  $n = 1$ ,  $\nu(\text{CO}) = 1650$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $n = 7$ ,  $\nu(\text{CO}) = 1667$   $\text{cm}^{-1}$ .

Esterul diazo-p-ruvic (311), în care grupa diazo nu se află în vecinătatea grupelor ester, are o curbă normal (ca diazo-cetonele simple) la 1650  $\text{cm}^{-1}$ .



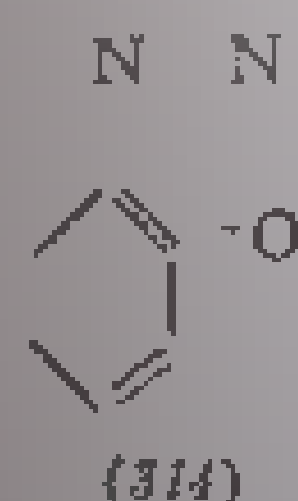
#### d. Diaz-fenoli, diazo-naftoli (chinon-diazide)

Participarea structurilor limită (312) și (313) rezultă din frecvențele



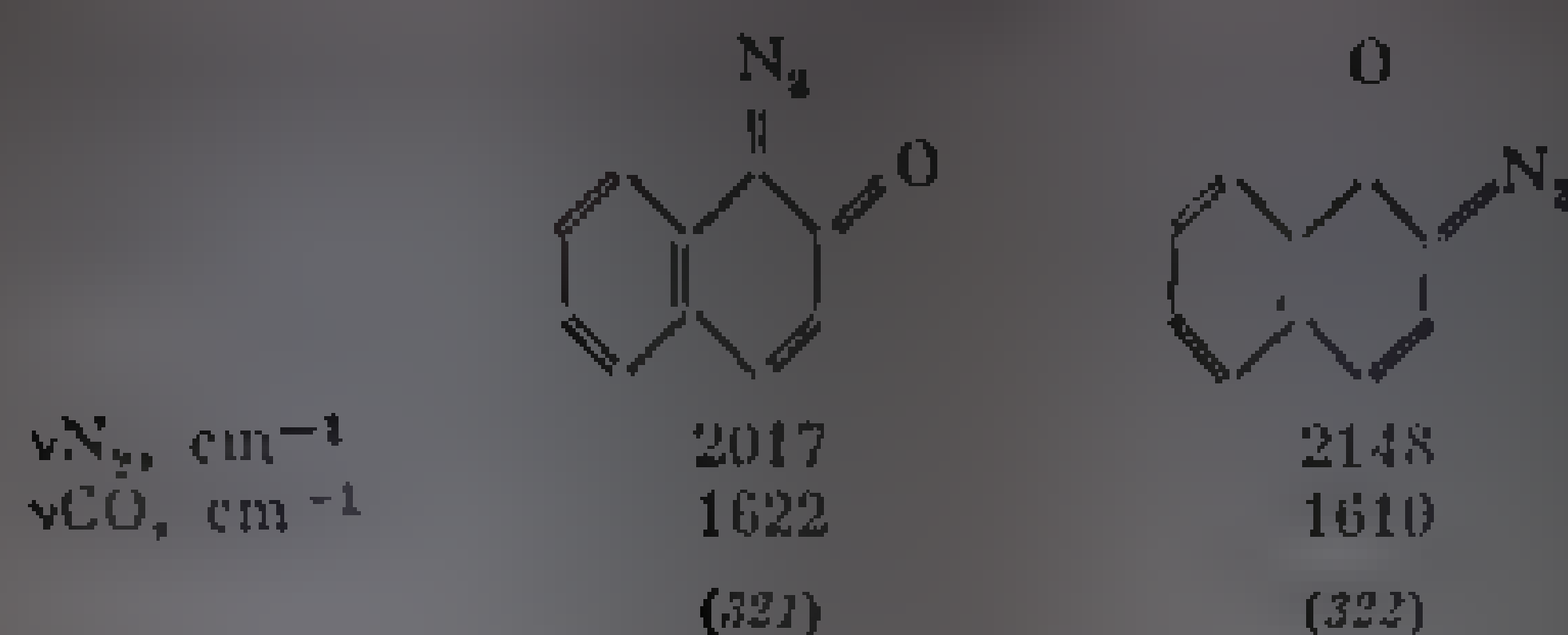
vibrațiilor grupelor  $\text{N}_2$  și  $\text{C}=\text{O}$ . Diaz-fenoli absorb la 2015—2173  $\text{cm}^{-1}$  (grupa diazo) și la 1610—1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ ) [106, 107].

La o-chinon-diazide, structurile ciclice de tipul (314):



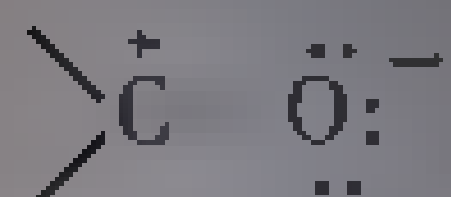
sînt excluse pe baza absorbțiilor în infraroșu [106, 108].

	$\text{N}_2$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2$
$\nu\text{N}_2$ , $\text{cm}^{-1}$	2110	2173	2014
$\nu\text{CO}$ , $\text{cm}^{-1}$	1618	1618	1618
	(316)	(318)	(317)
	$\text{N}_2$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2$
$\nu\text{N}_2$ , $\text{cm}^{-1}$	2175, 2140	2175, 2130	2205, 2158
$\nu\text{CO}$ , $\text{cm}^{-1}$	1620	1613	1613
	(318)	(319)	(320)



Într-o serie de o-chinon-diazide substituie (315)–(322), frecvențele  $\text{N}_2$  sînt cuprinse între 2091 și 2200  $\text{cm}^{-1}$ . În multe cazuri, benzile sînt scindate în două componente de aceeași intensitate. O bandă slabă apare la 2220  $\text{cm}^{-1}$  [105–108].

Grupa C–O absoarbe între 1620 și 1640  $\text{cm}^{-1}$  (în majoritatea cazurilor, la 1620  $\text{cm}^{-1}$ ), ceea ce arată o polarizare a grupei C–O care tinde spre structura



Variația frecvenței grupei  $\text{N}_2$  în diferiți compuși diazoici este redată în tabela III.123.

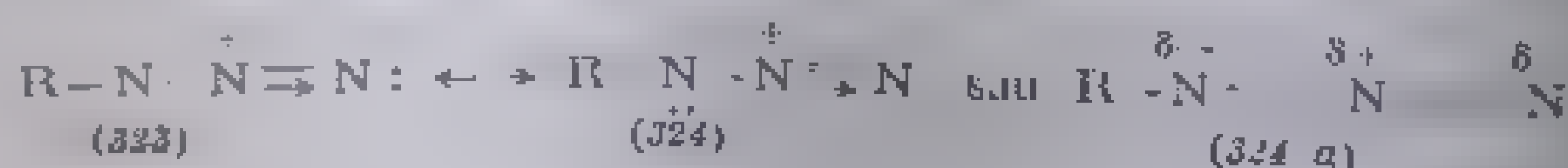
Tabela III.123

Frecvența vibrației de valență  $\text{N}_2$  în compuși diazoici [104]

Compusul	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$
Săruri de diazoniu aromatice (benzen, naftalină)	2232–2304
Acid diazo-sulfanilic	2268–2283
Diazo-uracil, acid diazo-barbituric, acid diazo-tetronic	2151–2188
Diazo-dimetil-dihidro-rezorcina	
Ester benzoil-diazo-acetic	
Perbromuri de diazoniu	2212–2252
Ester- $\beta, \beta'$ -dioxo- $\alpha, \alpha'$ -bis (aril, aril) xilic $\text{R}(\text{OOC})_2(\text{N}_2)(\text{CO})_2(\text{CH}_2)_2(\text{CO})_2(\text{N}_2)(\text{COOR})_2$	2146–2160
N, N-dimetil-p-fenilendiamină-diazolat	2141–2151
Azaseron	2146
Diazo-fenoli, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$	2110–2171
bis-Diazo-cetone, $\text{N}_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2\text{N}_2$	2120–2128
Ester diazo-acetic	2101
Diazo-cetone $\text{RCOCHN}_2$	2088–2101
Diazo-ciclopentadienă	2083
Diazo-metan	2105; 2075
Diazo-cetone ( $\text{RCOCN}_2$ , $\text{R} = \text{aril, alchil, aril}$ )	2058–2062
Diazo-alcani, $\text{R-CHN}_2$	2037–2049
Diazo-alceni, $\text{C}(\text{N}_2)=\text{C}(\text{N}_2)$	2012–2033
1-Diazo-naftol	2016

## K. A Z I D U

Structura grupei  $\text{N}_3$  este reprezentată de formulele (323) și (324):







a. **Vibrația de valență  $\nu\text{OH}$ .** În oximele compuşilor carbonilici alifatici, vibrația  $\nu\text{OH}$  neasociat (gaz sau soluție diluată) produce o absorbție la aproximativ  $3600\text{ cm}^{-1}$ ; frecvența scade cu aproximativ  $20\text{ cm}^{-1}$  la înlocuirea grupelor  $\text{CH}_3$  din acetonoximă ( $3601\text{ cm}^{-1}$ ) cu două grupe fenil (benzofenonoximă)  $3582\text{ cm}^{-1}$ ). Micșorarea frecvenței este mai pronunțată la benzaldoximă ( $3501\text{ cm}^{-1}$ ), decât la acetaldoximă ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ). Scăderea frecvenței în seria aromatică se explică printr-o conjugare cu inelul benzenic; frecvențele  $\nu\text{OH}$  din oxime se apropie mai curînd de ale fenolilor (fenol,  $3605\text{ cm}^{-1}$ ) decât ale alcoolilor ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $3622\text{ cm}^{-1}$ ). Banda hidroxilului asociat apare la  $3100-3300\text{ cm}^{-1}$ ; ea este dedublată la majoritatea oximelor (cu excepția benzaldoximei) (v. tabela III.125).

Cele două benzi pot fi interpretate fie ca provenind de la două tipuri de legături de hidrogen posibile în aceste structuri ( $\text{O}=\text{N}\dots\text{O}$  sau  $\text{O}-\text{H}\dots\text{N}$ ), fie ca datorite unor legături de hidrogen din asociații polimere și ciclice.

Tabela III.125

Frecvențe și coeficienți de extincție ai vibrațiilor  $\nu\text{OH}$  din oxime [115]

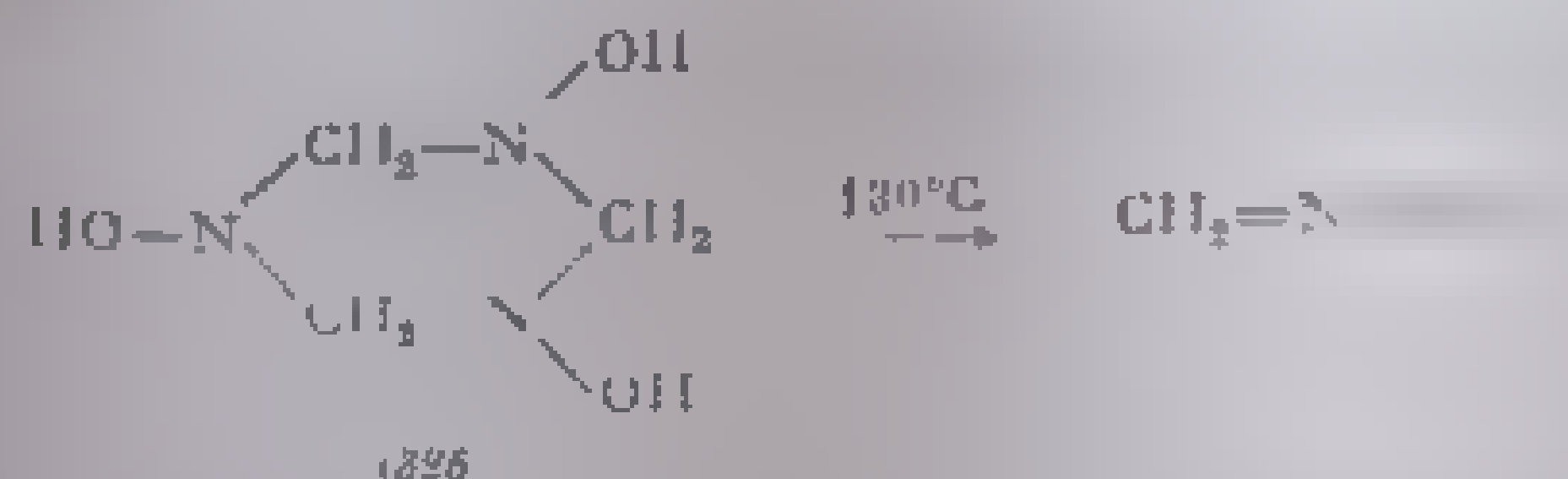
Oxima	Formula	$\nu\text{OH}$ neasociat $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{OH}$ asociat $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{\infty}$ monomer ( $\text{cm}^2/\text{mol}$ )
Acetaldoxima	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$	3600	3130 3300	168
Acetonoxima	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$	3601	3130 3290	157
Benzofenonoxima	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NOH}$	3582	3190 3290	226
Benzaldoxima	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NOH}$	3501		251
Ciclohexanonoxima	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}=\text{NOH}$	3600	3515 3150 3280	186

**Vibrația  $\nu\text{C}=\text{N}$ .** Datorită structurii, neconjugată, absorb cu intensitate slabă sau medie, la  $1650-1685\text{ cm}^{-1}$ . Acetonoxima absoarbe la  $1671\text{ cm}^{-1}$  [117], ciclopentanonoxima, la  $1684$ , iar ciclohexanonoxima, la  $1661\text{ cm}^{-1}$  [116]. Se observă o creștere a frecvenței la oxima cu inelul de cinci atomi, ceea ce corespunde tensionării mai pronunțate a acestei structuri (creșterea frecvențelor la inelul de cinci față de cel de șase atomi are loc și la alte grupe funcționale;  $\nu\text{C}=\text{O}$  tone, anhidride etc.).

**Vibrația  $\text{N}=\text{O}$ .** Vibrația  $\text{N}=\text{O}$  produce o absorbție intensă între  $925$  și  $970\text{ cm}^{-1}$  [116]. Frecvența corespunde legăturii azot-oxygen din vecinătatea nucleului de legătură.

Spectrele infraroșii pot da unele indicii în legătura cu izomeria geometrică a oximelor [114].

1. *Formaldoxima*. La temperatura normală, formaldoxima  $\text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$  exista sub forma de trimer cu structura propoziată (325), spectrul de vibrații se poate determina numai în stare de vapori [117]



Atribuțiile frecvențelor primilor termeni ai seriei oximilor sunt redată în tabelul III.126

III.126

Frecvențe caracteristice în formaldoximă și acetonoximă în stare de vapori [117]

Vibrația	$\text{CH}_2=\text{N}-\text{OH}$	$(\text{CH}_2)_3\text{C}=\text{N}-\text{OH}$	$\text{C}(\text{H}_3)_2=\text{N}-\text{OH}$
$\nu\text{OH}$ monomer	3646	3650	2688
$\nu\text{CH}_2$ sim	2938		
$\nu\text{CH}_2$ asim	2976		
$\nu\text{CH}_3$ asim		2924	2938
$\nu\text{CH}_3$ sim	—	2917	2874
$\nu\text{C}=\text{N}$	1642	1612	1600
$\delta\text{CH}_2$ sim	1410	—	
$\delta\text{CH}_3$ asim		1458	1454
$\delta\text{CH}_3$ sim	—	1377	1379
$\delta\text{OH}$	1315	1340	985
$\delta\text{CH}_2$ asim	1154	1086	—
$\gamma\text{CH}_2$	—	1051	1055
$\omega\text{N}-\text{O}$	888	922	917

Spectrul acetonoximei în stare cristalină sau în soluție prezintă deplasări mari ale frecvențelor  $\nu\text{OH}$  ( $3185\text{ cm}^{-1}$ ),  $\delta\text{OH}$  ( $1477\text{ cm}^{-1}$ ) și  $\nu\text{C}=\text{N}$  ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ).

2. *Dioximele*. Spectrele dioximelor (gloximelor) prezintă unele particularități legate de configurația moleculei. Deplasările de frecvență pot servi mai ales pentru deosebirea izomerilor *anti* (326) și *amfi* (327):



Atribuțiile absorbțiilor din gloxime, bazate pe studiul spectrelor unor dioxime alifactice, alchilice și halogeno-dioxime [118–121] sunt redată mai jos:

Frecvență	$\nu\text{OH}$	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{N}-\text{O}$	$\delta\text{OH}$	$\gamma\text{OH}$
$\text{cm}^{-1}$	3175–3353	1610–1640	950–1000	1450–1530	760

Din compararea metil- și dimetil-gloximei cu monoclor- și diclor-gloximele corespunzătoare, cum și a deuterio-derivaților corespunzători [118] rezultă

că atomul de halogen provoacă o scădere a frecvenței  $\nu\text{N}-\text{O}$  și o dedublare a benzii  $\text{C}=\text{N}$  (tabela III.127).

Tabela III.127

Frecvențe caracteristice în dioxime (în KBr) [118]

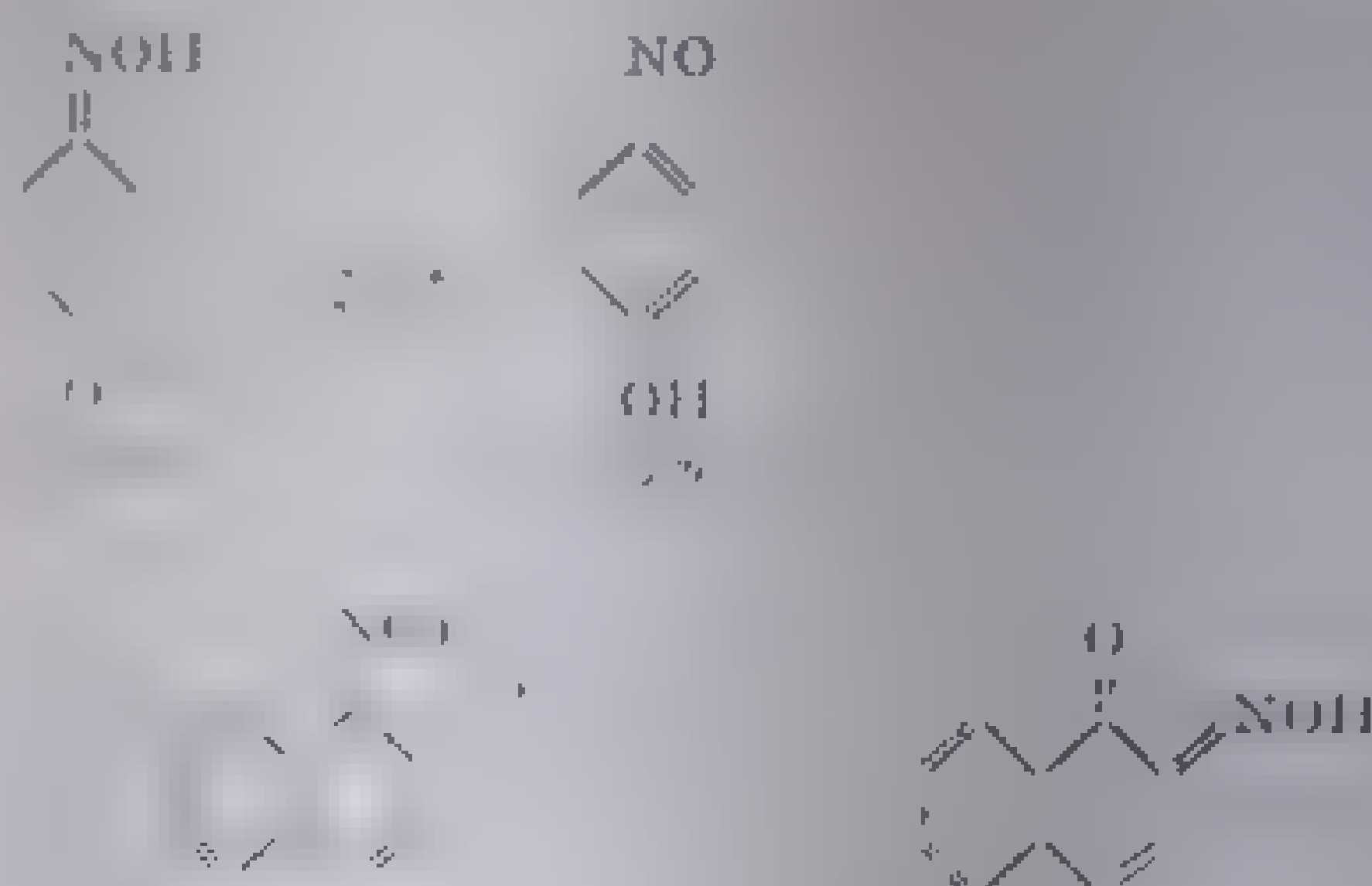
Compusul	$\nu\text{OH cm}^{-1}$		$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{N}-\text{O}$	$\delta\text{OH}$
	Soluție în dioxan	În KBr			
Metil-glioxima	3289	3195, 3217	1621s	952	1133
Dimetil-glioxima	3300	3215	1621s	979	1111
Diclor-glioxima	3246	3257	1623s	1000	1110
<i>amfi</i> -Clor-glioxima	3217	3155, 3236	1626, 1592	968	1271
<i>anti</i> -Clor-glioxima	3268	3155, 3289	1610s	978	1103

Vibrația  $\nu\text{C}=\text{N}$  din *anti*-glioxime produce o absorbție slabă la  $1621\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare unei structuri centrosimetrice (326); *amfi*-cloroglioxima are un dublet de intensitate medie atribuit configurației *s-cis* (327).

V i b r a Ț i a  $\nu\text{OH}$ . În soluții concentrate sau în KBr, glioximele absorb la  $3125\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$  asociat). Frecvența hidroxilului asociat este mai mare la derivații clorurați. În *amfi*-clor-glioximă, absorbțiile hidroxilului asociat de la  $3155$  și  $3236\text{ cm}^{-1}$  dispar la diluarea soluției; persistă însă o bandă la  $3247\text{ cm}^{-1}$  atribuită hidroxilului asociat intramolecular. Cei alți compuși au, la diluare, o singură bandă la aproximativ  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

Frecvența  $\text{N}-\text{O}$  nu variază sensibil cu configurația; ea variază însă cu natura substituenților, și anume crește de la  $952\text{ cm}^{-1}$  în dimetil-glioximă, la  $978\text{ cm}^{-1}$  în *anti*-clor-glioximă și la  $1000\text{ cm}^{-1}$  în diclor-derivat [118].

3. *Chinonoximele*. Chinonoximele au spectrele mai complicate decât oximele simple din cauza tautomeriei (328)  $\rightleftharpoons$  (329).



În stare solidă sau în dizolvanți nepolari predomină forma de chinonoximă (328). Nitrozo-naftolii 1,4- și 1,2- prezintă același fenomen de tautomerie. Frecvențele caracteristice sînt redată în tabela III.128.

## Frecvențe caracteristice în chinon-monoxime [122]

Compusul	$\nu_{C=O}$			$\nu_{C-N}$	$\delta_{OH}$	$\begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{H} \end{matrix}$
	În stare solidă	Soluții în $\text{CHCl}_3$	Deuterat			
1,4-Benzochinon-oxima (228)	1628	1660	1662	1500	1400	1037
1,4-Naftochinon-oxima (330)	1630	1665	1667	1500	1410	1037
1,2-Naftochinon-2-oxima (332)	1608	1680	1680	1500	1400	1039
1,2-Naftochinon 1-oxima (331)	1618	1672	1670	1500	1400	1039

Din datele conținute în tabelă rezultă că frecvența  $\nu_{C=O}$  este apropiată de cea din 1,4-benzochinonă (1667  $\text{cm}^{-1}$ ), sau 1,2- și 1,4-naftochinonă (1678, respectiv 1675  $\text{cm}^{-1}$ ), ea corespunde și frecvenței  $\nu_{C=O}$  în esterii oximelor. Frecvența scăzută din 1,2-naftochinon 1-oximă poate să se realizeze.

Frecvența  $\nu_{C-N}$  este mult scăzută față de frecvențele caracteristice care corespundătoare este intensă, spre deosebire de nitroxime și celoxime monocitice care dau loc la absorbții slabe.

Frecvența  $\nu_{N-O}$  (1075  $\text{cm}^{-1}$ ) crescută față de oximele simple (930–960  $\text{cm}^{-1}$ ) se atribuie unei participări în mai mare măsură a unei structuri nitrozo în care ordinul legăturii  $N-O$  este mărit [122].

MESTERII ACIDULUI AZOTIC (NITRAȚII,  $\text{RONO}_2$ )

Esterii acidului azotic conțin legătura  $O-NO_2$ . Spectrele infraroșii ale acestei clase de compuși prezintă absorbțiile corespunzătoare vibrațiilor de valență și de deformare ale grupei  $NO_2$  și vibrației legăturii  $O-N$ .

Atribuțiile frecvențelor făcute, prin analogie cu acidul azotic, sînt redată în tabela III.129 [2,5,123–125].

La nitrații de alchil secundar, banda de la 1282  $\text{cm}^{-1}$  este de multe ori dublată.

Nitrații de alchil cu catenă liniară prezintă o bandă la 724  $\text{cm}^{-1}$ , a cărei intensitate crește cu lungimea catenei. Banda aparține vibrației  $\gamma\text{CH}_2$ , raportul intensității acestei benzi față de banda de la 757  $\text{cm}^{-1}$  ( $\gamma\text{NO}_2$ ) poate constitui o măsură a lungimii catenei.

Nitratul de metil prezintă două benzi intense, la 1629 și 1276  $\text{cm}^{-1}$ , și o bandă largă centrală la 854–870  $\text{cm}^{-1}$  [1,126].

Nitrații de alchil primari și secundari din seria omologă a alcanilor cu 2–16 atomi de carbon se caracterizează prin absorbțiile intense indicate în tabela III.129 [4,125].

Tabela III.129  
Frecvențe caracteristice  
în esterii acidului azotic

Vibrația	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{NO}_2$ asim	1620–1640
$\nu\text{NO}_2$ sim	1272–1282
$\nu_{O-N}$	855–870
$\gamma\text{NO}_2$	750–760
$\delta\text{NO}_2$	694–708

La nitratul de ciclopentil și ciclohexil-metil, benzile  $\nu\text{NO}_2$  apar la  $1630$  și  $1277\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{O}-\text{N}$ , la  $860\text{ cm}^{-1}$ . La aceeași frecvență absoarbe și nitratul de  $\alpha$ -fenil-etil. [4].

### N. ESTERII ACIDULUI AZOTOS (NITRITI, $\text{RO}-\text{N}=\text{O}$ )

Spectrele nitrților de alchil conțin un dublet la  $1650-1680$  și  $1613-1625\text{ cm}^{-1}$  [127-131] care a fost atribuit vibrațiilor de valență  $\text{NO}$ . Deoarece intensitatea relativă a celor două absorbții variază cu temperatura, s-a presupus existența a doi izomeri (*sin-anti*) în echilibru [127]. Frecvența mai înaltă aparține izomerului *anti*, iar frecvența mai joasă, izomerului *sin* (tabelul III.130) [127,129,132].

Natura grupei alchil modifică frecvența vibrației. Frecvența scade în seria metil > alchil primar > alchil secundar > alchil terțiar.

Tabelul III.130

Frecvențe caracteristice în esterii acidului azotos

Nitrți (vapori)	Forma <i>sin</i>			Forma <i>anti</i>		
	$\text{NO}$	$\text{O}-\text{N}$	$\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{N}=\text{O}$	$\text{O}-\text{N}$	$\text{O}-\text{N}-\text{O}$
$\text{CH}_3\text{O}-\text{N}=\text{O}$	1625	844	617	1681	814	565
$\text{RCH}_2-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$1620 \pm 2$	$820 \pm 10$	$680 \pm 2$	$1674 \pm 4$	$795 \pm 5$	$600 \pm 20$
$\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$1615 \pm 2$		$680 \pm 2$	$1665 \pm 1$	$779 \pm 1$	$599 \pm 6$
$\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$1612 \pm 2$		680	$1653 \pm 1$	$758 \pm 7$	$617 \pm 4$

Echilibrul se deplasează spre forma *anti* pe măsură ce volumul grupei alchil se mărește.

Dependența de temperatură a echilibrului celor doi izomeri și favorizarea temperaturilor de către substituții voluminoși sugerează ipoteza unei izomerii controlate de accesul parțial liberă în jurul legăturii  $\text{N}=\text{O}$ .

### BIBLIOGRAFIE

1. N. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 1, 1960, București, Editura Didactică.
2. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 2, 1960, București, Editura Didactică.
3. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 3, 1960, București, Editura Didactică.
4. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 4, 1960, București, Editura Didactică.
5. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 5, 1960, București, Editura Didactică.
6. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 6, 1960, București, Editura Didactică.
7. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 7, 1960, București, Editura Didactică.
8. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 8, 1960, București, Editura Didactică.
9. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 9, 1960, București, Editura Didactică.
10. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 10, 1960, București, Editura Didactică.
11. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 11, 1960, București, Editura Didactică.
12. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 12, 1960, București, Editura Didactică.
13. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 13, 1960, București, Editura Didactică.
14. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 14, 1960, București, Editura Didactică.
15. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 15, 1960, București, Editura Didactică.
16. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 16, 1960, București, Editura Didactică.
17. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 17, 1960, București, Editura Didactică.
18. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 18, 1960, București, Editura Didactică.
19. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 19, 1960, București, Editura Didactică.
20. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 20, 1960, București, Editura Didactică.
21. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 21, 1960, București, Editura Didactică.
22. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 22, 1960, București, Editura Didactică.
23. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 23, 1960, București, Editura Didactică.
24. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 24, 1960, București, Editura Didactică.
25. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 25, 1960, București, Editura Didactică.
26. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 26, 1960, București, Editura Didactică.
27. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 27, 1960, București, Editura Didactică.
28. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 28, 1960, București, Editura Didactică.
29. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 29, 1960, București, Editura Didactică.
30. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 30, 1960, București, Editura Didactică.
31. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 31, 1960, București, Editura Didactică.
32. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 32, 1960, București, Editura Didactică.
33. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 33, 1960, București, Editura Didactică.
34. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 34, 1960, București, Editura Didactică.
35. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 35, 1960, București, Editura Didactică.
36. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 36, 1960, București, Editura Didactică.
37. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 37, 1960, București, Editura Didactică.
38. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 38, 1960, București, Editura Didactică.
39. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 39, 1960, București, Editura Didactică.
40. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 40, 1960, București, Editura Didactică.
41. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 41, 1960, București, Editura Didactică.
42. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 42, 1960, București, Editura Didactică.
43. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 43, 1960, București, Editura Didactică.
44. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 44, 1960, București, Editura Didactică.
45. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 45, 1960, București, Editura Didactică.
46. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 46, 1960, București, Editura Didactică.
47. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 47, 1960, București, Editura Didactică.
48. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 48, 1960, București, Editura Didactică.
49. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 49, 1960, București, Editura Didactică.
50. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 50, 1960, București, Editura Didactică.
51. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 51, 1960, București, Editura Didactică.
52. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 52, 1960, București, Editura Didactică.
53. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 53, 1960, București, Editura Didactică.
54. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 54, 1960, București, Editura Didactică.
55. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 55, 1960, București, Editura Didactică.
56. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 56, 1960, București, Editura Didactică.
57. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 57, 1960, București, Editura Didactică.
58. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 58, 1960, București, Editura Didactică.
59. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 59, 1960, București, Editura Didactică.
60. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 60, 1960, București, Editura Didactică.
61. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 61, 1960, București, Editura Didactică.
62. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 62, 1960, București, Editura Didactică.
63. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 63, 1960, București, Editura Didactică.
64. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 64, 1960, București, Editura Didactică.
65. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 65, 1960, București, Editura Didactică.
66. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 66, 1960, București, Editura Didactică.
67. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 67, 1960, București, Editura Didactică.
68. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 68, 1960, București, Editura Didactică.
69. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 69, 1960, București, Editura Didactică.
70. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 70, 1960, București, Editura Didactică.
71. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 71, 1960, București, Editura Didactică.
72. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 72, 1960, București, Editura Didactică.
73. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 73, 1960, București, Editura Didactică.
74. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 74, 1960, București, Editura Didactică.
75. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 75, 1960, București, Editura Didactică.
76. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 76, 1960, București, Editura Didactică.
77. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 77, 1960, București, Editura Didactică.
78. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 78, 1960, București, Editura Didactică.
79. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 79, 1960, București, Editura Didactică.
80. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 80, 1960, București, Editura Didactică.
81. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 81, 1960, București, Editura Didactică.
82. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 82, 1960, București, Editura Didactică.
83. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 83, 1960, București, Editura Didactică.
84. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 84, 1960, București, Editura Didactică.
85. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 85, 1960, București, Editura Didactică.
86. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 86, 1960, București, Editura Didactică.
87. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 87, 1960, București, Editura Didactică.
88. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 88, 1960, București, Editura Didactică.
89. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 89, 1960, București, Editura Didactică.
90. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 90, 1960, București, Editura Didactică.
91. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 91, 1960, București, Editura Didactică.
92. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 92, 1960, București, Editura Didactică.
93. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 93, 1960, București, Editura Didactică.
94. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 94, 1960, București, Editura Didactică.
95. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 95, 1960, București, Editura Didactică.
96. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 96, 1960, București, Editura Didactică.
97. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 97, 1960, București, Editura Didactică.
98. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 98, 1960, București, Editura Didactică.
99. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 99, 1960, București, Editura Didactică.
100. J. G. Gay, *Chemical Spectroscopy*, Vol. 100, 1960, București, Editura Didactică.

11. Bellamy, L. J., *Infrared Spectrum of Complex Molecules*, Interscience, 1958, p. 300; citat [1].
12. Rancile, R. R., Whiffen, D. H., *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 41.
13. Kross, R. D., Hassel, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 402.
14. Franck, B., Hörmann, H., Schelbe, S., *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 100.
15. France, R. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1265.
16. Laffie, H. H., *Chem. Revs.*, 53, 1953, p. 191; Hammitt, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2000; *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 100.
17. Staab, H., *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, p. 581.
18. Tyma, E., In: Szaniawski, H. A., *Infrared Band Handbook*, New York, Plenum Press, 1963, p. 100.
19. Lüttke, W., *Z. Electrochem.*, 61, 1957, p. 302.
20. Tarte, P., *Bull. Soc. Chim. Belge*, 63, 1954, p. 100.
21. Mason, J., Dunderdale, J., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 100.
22. Jander, J., Haszeldine, R. N., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 100.
23. Lüttke, W., *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 417; 69, 1957, p. 100.
24. Lüttke, W., *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 302.
- 24a. Zelenko, V. S., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 12, 1957, p. 100.
25. Oano, Masaru, Okamoto, Kenkichi, *Nature*, 1965, p. 100.
26. Letters, 45, 1965, p. 4017; Beget, J., Holm, R., *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 2617.
27. Mecke, R., Greinacher, E., *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 302.
28. Gignere, P. A., Liu, J. D., *Can. J. Chem.*, 30, 1952, p. 100.
29. Brown, J. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 614.
30. Gilsdorf, R. T., Nod, F. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1837.
31. Müller, E., Metzger, H., *Ber.*, 89, 1956, p. 401.
32. Bellamy, L. J., *ibid.* [11], p. 21.
33. Jones, R. N., Sauerbrey, G., *The Application of Infrared Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, In: Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, Londra, Interscience, p. 248.
34. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 341.
35. Orville Thomas, W. J., Parsons, A. E., Ogden, C. P., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1047.
36. Richards, R. F., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 40, citat după Pullman, B., Pullman, A., *Les théories électroniques de la Chimie Organique*, Paris, Masson Co., 1952.
37. Califano, S., Moecia, R., *Gazz. Chim. Ital.*, 86, 1956, p. 1014.
38. Richards, R. F., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 40.
39. Plett, M. St. G., *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 767.
40. Searls, S., Tamers, M., Block, F., Quarterman, L. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1917.
41. Richards, R. F., Burton, W. R., *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 874.
42. Pason, N., Josien, L. M., Powell, R. L., Utterback, E., *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 115.
43. Russell, R. A., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 183.
44. Hatch, M. J., Cram, D. J., *J. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 48.
45. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., *Infrared Spectroscopy*, In: Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York, Academic Press, 1963, p. 180.
46. Marcone, P., *Ann. Chim. (Roma)*, 48, 1958, p. 156.
47. Koegel, R. J., Greenstein, J. P., Wenzel, M., Birnbaum, S. M., McCullum, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5768.
48. Hoffman Jr., H. T., Evans, G. E., Glocker, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3028.
49. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 341.
50. Staab, H., *ibid.* [17], p. 683.



49. Gordy, W., Stanford, S. C., J. Chem. Phys., **8**, 1940, p. 170.
50. Gordy, W., J. Chem. Phys., **7**, 1939, p. 93.
51. Dreyer, R. L., Gilchrist, A., Page, J. A., Smith, J., Tomlinson, F. E., Sutton, L. E., J. Chem. Soc., 1955, p. 3889.
52. Tamers, M., Searls, S., Leighly, E. M., Mohrman, D. W., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5983.
53. Sutherland, G. B. B. M., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 274.
54. Bellamy, L. J., citat [11], p. 256.
55. Flett, M. St. G., J. Chem. Soc., 1948, p. 1441.
- 56 a) Hambley, A. N., O'Grady, B. V., Chemistry and Industry 1963, p. 86;  
b) Moritz, H., Spectrochim. Acta **16**, 1960, p. 1170.
57. Rasmussen, R. S., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 1073.
58. Hathway, A. E., Flett, M. St. G., Trans. Faraday Soc., **45**, 1949, p. 818.
59. Gropwell, N. H., Miller, F. A., Johnson A. P., J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 3347.
60. Anet, F. A. L., Bailey, A. S., Robinson, R., Chemistry and Industry, 1953, p. 914.
61. Hergsen, R., Wieland, H., Eder, H., Liebigs Ann. Chem., **561**, 1949, p. 193.
62. Leonard, N. J., Oki, M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3463.
63. Leonard, N. J., Oki, M., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6245.
64. Leonard, N. J., Oki, M., Brecher, J., Boaz, H., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1955, p. 6237.
65. Leonard, N. J., Oki, M., Chiavarella, S., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6234.
66. Leonard, N. J., Fox, R. C., Oki, M., Chiavarella, S., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 630; **76**, 1954, p. 5708.
67. Leonard, N. J., Marrow, D. F., Rogers, M. T., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5476.
68. Bellamy, L. J., citat [11], p. 255.
69. Thompson, H. W., Nicholson, D., Short, L. N., Disc. Faraday Soc., **9**, 1950, p. 222.
70. Nakagishi, Koj., Infrared Absorption Spectroscopy-Practical, San Francisco, Holden-Day Inc., 1962.
71. Hadzi, D., Skrblija, M., J. Chem. Soc., 1957, p. 843.
72. Sponner, J. L., J. Chem. Phys., **30**, 1959, p. 1210.
73. Hargrett-Phillips, G. D., J. Chem. Soc., 1950, p. 760.
74. Vanderschuer, Wolf, R., Gallais, F., Compt. rend., **242**, 1956, p. 104.
75. Sponner, J. L., citat [11], p. 100.
76. Sponner, J. L., citat [11], p. 302.
77. Sponner, J. L., Sanderov, G., citat [31], p. 541.
78. Sponner, J. L., Sander, J., J. Chem. Soc., 1954, p. 604.
79. Sponner, J. L., Matinson, I., J. Chem. Soc., 1955, p. 1172.
80. Sponner, J. L., Sander, J., Tarte, P., J. Chem. Phys., **23**, 1955, p. 104.
81. Sponner, J. L., J. Chem. Belg., **63**, 1954, p. 225.
82. Sponner, J. L., Anal. Chim., **5**, 1963, p. 144.
83. Sponner, J. L., Sander, J., Poirier, P., Bull. Soc. Chim., France, 1956, p. 104.
84. Sponner, J. L., Fields, M., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 189.
85. Sponner, J. L., citat [11], p. 267.
86. Sponner, J. L., Kossakov, I. M., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1075.
87. Sponner, J. L., Haszeldine, R. N., J. Chem. Soc., 1954, p. 919.
88. Sponner, J. L., citat [11], p. 308.
89. Sponner, J. L., O'Dwyer, M. J., Werner, R. L., Chemistry and Industry 1953, p. 578; Austral. J. Chem. **6**, 1953, p. 341.

90. Corbett, G., *Advan. Chemical*, 1950, p. 649.
91. Fittow, K. S., *Research*, 3, 1950, p. 187.
92. Bellamy, L. J., *ibid* [11], p. 273.
93. Meck, R., Greinacker, W., *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 177.
94. Meck, R., Unglert, G., *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 177.
95. Aronow, M., LeFevre, R. J. W., Werner, R. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, p. 26.
96. Whetzel, K. B., Hawkins, G. F., Johnson, F. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3360.
97. Rabinowitz, A., *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 66.
98. Crawford, B. K., Flechter, W. H., Ramsey, J. S., *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 100.
99. Mills, J. M., Thompson, H. W., *Trans. Farad. Soc.*, 46, 1950, p. 100.
100. Flechter, W. H., Garrett, T. P., *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 100.
101. Neșțescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. 1, ed. 3, București: Editura Didactică și Pedagogică 1966, p. 593.
102. Yates, P., Shapiro, B. I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5756.
103. Yates, P., Roha, E. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5756.
104. W. von E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5756.
105. Fahr, E., Liebig's, *Ann. Chem.*, 617, 1950, p. 11.
106. Haisger, R., *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 127.
107. LeFevre, R. J., Sousa, J. R., Werner, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4686.
108. Whetzel, K. B., Hawkins, G. F., Johnson, F. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3360.
109. Horner, L., Dirck, J., *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1206.
110. Dows, D. A., Wattle, J., Parnell, G. C., *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1175.
111. Bellamy, L. J., *ibid* [11], p. 271.
112. Cyster, E. H., Gillette, R. H., *J. Chem. Phys.*, 8, 1940, p. 369.
113. Lieber, E., Rao, C. N. R., Cheo, T. S., Hoffman, C. W. W., *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 917.
114. Boyer, J. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5248.
- 115a. Neșțescu, C. D., *Chemistry and Industry*, 1960, p. 377.
116. Palm, A., Werbon, H., *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 1004.
117. Califano, S., Lellke, W., *Z. Physik Chem.*, 5, 1955, p. 240.
118. Brown, J. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6548.
119. Califano, S., Lellke, W., *Z. Physik Chem.*, 6, 1956, p. 83.
120. Ungnade, H. F., Froitz, G., Kissinger, J. W., *Tetrahedron*, 19, (suppl. 1) 1963, p. 259.
121. Borcillo, L., Colombo, M., *Gazz. chim. Ital.*, 87, 1957, p. 615.
122. Voter, R. C., Banks, G. V., Lassel, A. A., Kehres, P. W., *Anal. Chem.*, 23, 1957, p. 1750.
123. Borcillo, L., Henry, L., *Compt. rend.*, 241, 1952, p. 1280.
124. Hadzi, D., *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2725.
125. Bellamy, L. J., *ibid* [11], p. 301.
126. Jones, R. N., Sanderfy, C., *ibid* [31], p. 541.
127. Carrington, R. A. G., *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 1279.
128. Brand, J. C. D., Galloway, F. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 319.
129. Parte, P., *Bull. Soc. Chim. Belge*, 60, 1951, p. 227, 210.
130. Haszeldine, R. N., Jander, J., *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 691.
131. Parte, P., *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1570.
132. Bellamy, L. J., *ibid* [11], p. 301.
133. Jones, R. N., Sanderfy, C., *ibid* [31], p. 541.
134. Parte, P., *Bull. Soc. Chim. Belge*, 63, 1954, p. 525.

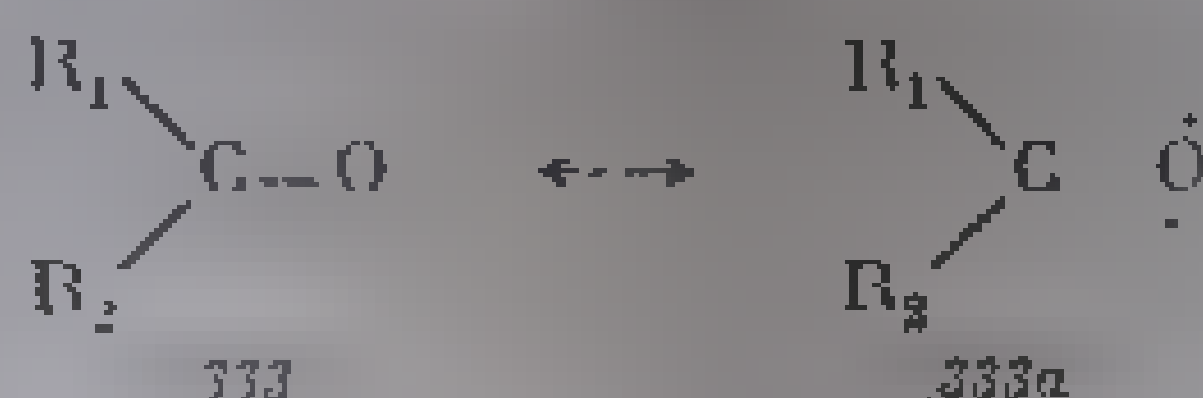
## CAPITOLUL 6

### COMBINAȚII CARBONILICE

Prezența grupei carbonil în compușii organici produce o absorbție intensă între  $1650$  și  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Aceste absorbții sînt unele dintre cel mai mult studiate atît din punctul de vedere al frecvenței cît și al intensității benzilor corespunzătoare. Este tipul cel mai reprezentativ de vibrație localizată într-o legătură individuală.

Frecvența vibrațiilor grupei carbonil depinde, în primul rînd, de constanta de forță a legăturii; masa atomilor sau a grupelor de atomi atașați la atomul de carbon influențează într-o măsură mai mică această frecvență.

Factorii care determină modificările constantei de forță sînt: efectele electronice (inductiv și de conjugare), efecte electrice de cîmp și efecte sterice. Aceste efecte sînt cumulative și contribuția fiecăruia poate fi determinată numai aproximativ. Sub influența acestor factori, distribuția electronică din grupa carbonil este mai apropiată de reprezentările (333) sau (333a):



Grupele  $\text{R}_1$  și  $\text{R}_2$  pot acționa prin efect inductiv  $+I$  sau  $-I$ . Dacă grupele  $\text{R}_1$  sau  $\text{R}_2$  sînt respingătoare de electroni ( $-I$ ) (alchil, cicloalchil), ele favorizează deplasarea electronică spre structura (333a). Ordinul legăturii scade, constanta de forță se micșorează și, o dată cu ea și frecvența vibrației.

De exemplu, în seria formaldehidă, acetaldehidă, acetonă, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupuri diferite, respectiv denumite grupe activ, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade de la  $1715\text{ cm}^{-1}$  (formaldehidă) la  $1715\text{ cm}^{-1}$  (acetaldehidă), respectiv  $1718\text{ cm}^{-1}$  (acetonă). În cazul radicalilor respingători de electroni (efect  $-I$ ) (alchil, alchil, cicloalchil), efectul  $-I$  este dominat de efectul de conjugare și, astfel, frecvența vibrației crește. Astfel, acroleina absoarbe la  $1723\text{ cm}^{-1}$ , față de formaldehidă care absoarbe la  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

Înlocuirea radicalului  $\text{R}_1$  și (sau)  $\text{R}_2$  în formula (333) cu  $\text{Hlg}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$  etc. cu efecte  $I$  și  $E$  (efectele  $I$  și  $E$  sînt descrise la capitolele respective) care sînt descrise la capitolele respective. În cazul complexelor cu carbonili metalici au o compor-tare deosebită.

Efectul electric de cîmp poate avea loc în molecule în care grupa carbonil este dispusă spațial în apropiere de o altă grupă polară. O astfel de situație sînt unele la unii izomeri de conformație ai compușilor  $\alpha$ -halogeno-carbonilici.

Efectul steric sînt determinat prin impunerea unei anumite configurații spațiale, prin inhibiția conjugării sau, în cazul compușilor ciclici, prin tensiunea în cicluri.

Poziția benzilor de absorbție a grupului carbonil mai poate fi influențată de formarea legăturilor de hidrogen intra- și intermoleculare, de starea fizică și de natura dizolvantului ( $\nu = 168$ ) în care s-a efectuat determinarea [1].

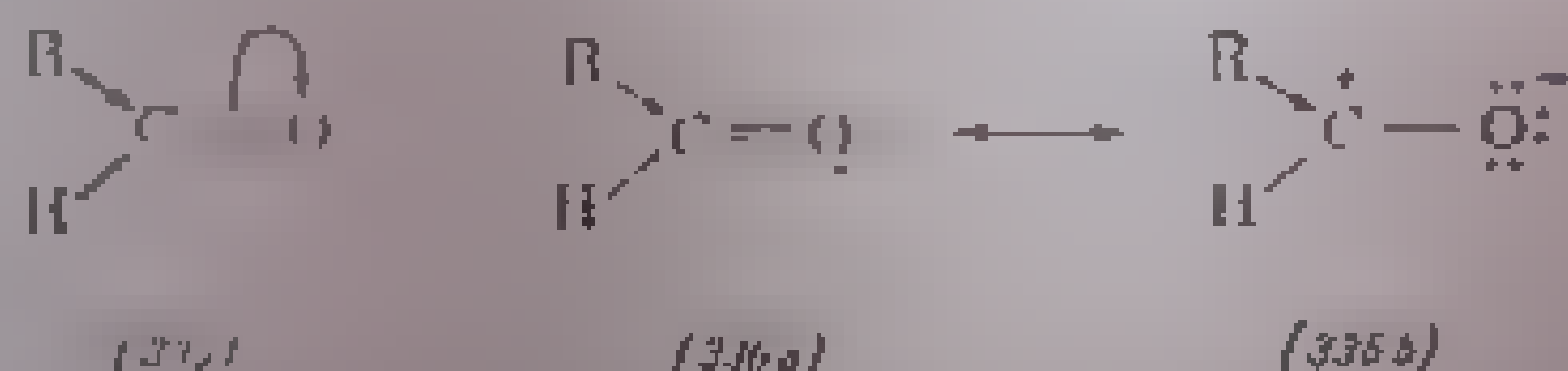
Caracterul puternic polar al grupului carbonil dă naștere la absorbții intense în infraroșu. Faptul că banda apare izolată, neapreciindu-se ca altele benzile, conferă o valoare analitică deosebită. Spre deosebire de spectrul Raman, în spectrul infraroșu absorbția integrată  $\nu_{\text{max}} = \frac{1}{\nu_{\text{min}}}$  este tipică pentru toate tipurile de aceea, în acest domeniu se poate folosi metoda de determinare manuală de grupe carbonil existente în moleculă [1]. Variații mai mari de intensitate se întâlnesc la compuşii carbonilici  $\alpha, \beta$ -nesaturați.

Grupul C=O din compuşii carbonilici influențează vibrațiile legăturilor învecinate producând o schimbări caracteristice ale grupelor C-H, C-C.

Influențele reciproce din funcțiunile mixte C-H, C-C și C=O vor fi tratate în cadrul paragrafelor respective.

## ALDEHIDE

În aldehyde, grupa carbonil este legată de hidrogen și de un radical organic R (335).



Grupa aldehydica  $\text{CH=O}$  poate fi identificată în infraroșu atât prin vibrația de valență a legăturii C=O, cât și prin vibrația caracteristică a legăturii C-H.

Primul termen al seriei aldehydelor alifatice, *formaldehida*, conține doi atomi de hidrogen legați de grupa carbonil. Cele șase moduri normale de vibrație ale moleculei planare de formaldehidă (simetrie  $C_{2v}$ ) sînt toate active, atât în Raman cât și în infraroșu [2] (tabela III.131).

Tabela III.131

Frecvențe fundamentale în $\text{H}_2\text{C=O}$ și $\text{D}_2\text{C=O}$ (gaz) [2]				
$\nu$ vid, $\text{cm}^{-1}$		Atribuirea și tipul de bandă	Specia	Vibrația
$\text{H}_2\text{C=O}$	$\text{D}_2\text{C=O}$			
1167 <sup>1</sup>	938	$\nu_6 \parallel l$	$B_1$	$\delta\text{CH}$
1280	1000	$\nu_5 \perp l$	$B_2$	$\delta\text{CH}$
1503	1105,7	$\nu_3 \parallel l$	$A_1$	$\delta\text{CH}$
1743,6 <sup>1</sup>	1700	$\nu_2 \parallel l$	$A_1$	$\nu\text{C=O}$
2780	2055,8	$\nu_4 \perp l$	$A_1$	$\nu\text{CH}$ s.m
2874	2159,7	$2\nu_3 \parallel l$	$B_2$	$\nu\text{CH}$ s.m

<sup>1</sup> După alte determinări  $1750 \text{ cm}^{-1}$  [2] sau  $1716 \text{ cm}^{-1}$  [3].

Panua intensă care apare la  $2973 \text{ cm}^{-1}$  în spectral formaldehidei și la  $2208$  în deutero-formaldehidă corespunde armonicelei  $2\nu_3$ , care intră în rezonanță Fermi cu vibrația  $\nu_1$ .

În spectrele termenilor superiori ai seriei aldehydelor, poziția și intensitatea benzii grupe C=O este influențată de caracterul restului hidrocarbonat.

Influența grupeii CO asupra legăturilor vecine se manifestă evident în deplasarea, spre frecvențe mai joase, a benzilor corespunzătoare vibrației legăturii CH din grupa  $\text{—CH—O}$ .

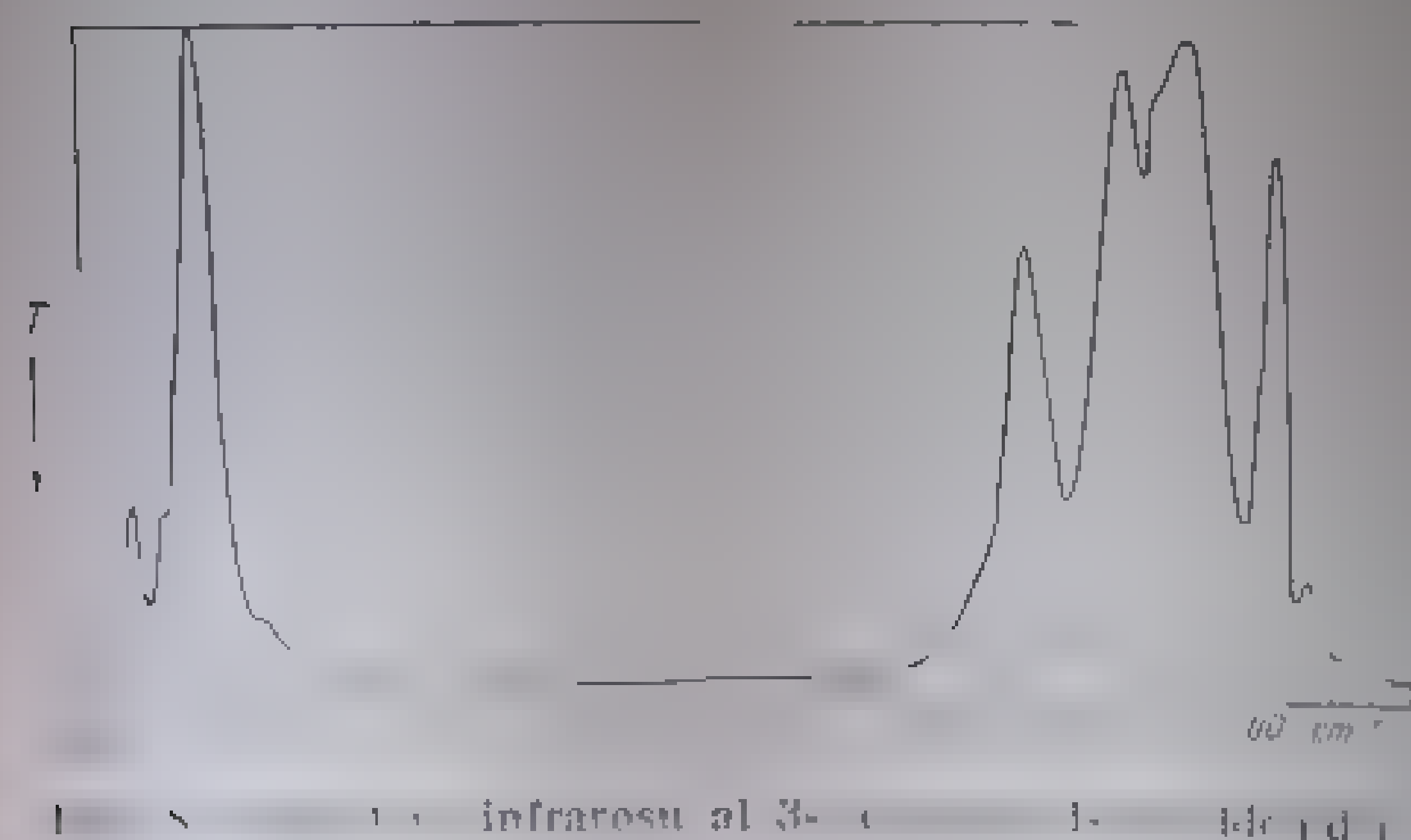
## 1. Aldehide saturate alifatice

a. **Vibrația  $\nu\text{C—O}$ .** Prin înlocuirea unui atom de hidrogen din formaldehidă cu un radical alchil, frecvența grupeii C—O scade. Acetaldehida absorbe, în fază de vapori, la  $1715\text{ cm}^{-1}$ ; în soluție de tetraclorură de carbon, frecvența scade la  $1730\text{ cm}^{-1}$ , iar în acetonitril (dizolvant polar), la  $1723\text{ cm}^{-1}$  [4,5]. Benzile termenilor superiori ai seriei, în soluție de tetraclorură de carbon, sînt cuprinse între  $1720$  și  $1740\text{ cm}^{-1}$  [6]. Lungirea catenei alchil nu provoacă variații în frecvența grupeii carbonil. De exemplu, aldehida propionică are aceeași frecvență  $\nu\text{C—O}$  ca heptanalul, la  $1736\text{ cm}^{-1}$  [1]. Acest fapt demonstrează că efectul de masă rezultat prin lungirea catenei radicalului alchil este neglijabil. Scăderea ușoară a frecvenței la înlocuirea atomului de hidrogen din  $\text{H}_2\text{C—O}$  cu un radical alchil, în aldehyde saturate  $\text{RCH—O}$ , se datorește în cea mai mare parte a efectului  $\text{—I}$  exercitat de grupele alchil, respingătoare

de electroni, care favorizează structura (336 b).

Se remarcă un efect mai slab la alchilii superiori în comparație cu grupa metil, ceea ce are ca efect o ușoară creștere a frecvenței în termenii superiori ai seriei (circa  $5\text{ cm}^{-1}$ ).

b. **Vibrația C—H.** Vibrația de valență a legăturii C—H din grupa aldehidică are o frecvență diferită de aceea a legă-



turilor CH din grupele  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  și CH din hidrocarburi. Teoretic se prevede o scădere a frecvenței — mai în regiunea  $2700\text{—}2900\text{ cm}^{-1}$  [7]. Un număr de benzi în regiunea  $2700\text{—}2900\text{ cm}^{-1}$  apar și benzi la o frecvență puțin mai joasă, în jurul de  $2720\text{ cm}^{-1}$  și  $2850\text{ cm}^{-1}$  [8]. Atribuirea exactă a acestor benzi nu este pînă în prezent definitivă; una dintre ele este considerată ca bandă de combinație sau armonică. În orice caz, prezența unei absorbții la  $2720\text{ cm}^{-1}$  împreună cu poziția benzii  $\nu\text{C—O}$ , constituie o dovadă spectroscopică a existenței unei grupe aldehidice în moleculă [9,10]. Cele două absorbții apar și în aldehyde nesaturate (fig. III.83).

## 2. Aldehide nesaturate

**Aldehide  $\alpha,\beta$ -nesaturate cu o dublă legătură.** Prezența unei duble legături conjugate în poziții îndepărtate de grupa carbonil nu modifică frecvența

În aldehydele  $\alpha, \beta$ -nesaturate este favorizată o structură electronică în care ordinul legăturilor duble  $C=O$  și  $C=C$  este micșorat (337). Față de efectul  $-I$  slab al legăturii duble  $C=C$  primează efectul de conjugare, care, în acest caz, acționează în același sens cu efectul  $-I$  al grupului  $CHO$ , constanta de forță, respectiv  $-CH=CH-C=O$ ; frecvența ambeleor legături, scade [11].

1. *Vibrația de valență  $\nu C=O$ .* În aldehydele  $\alpha, \beta$ -nesaturate, frecvența vibrației grupei carbonil este cuprins între 1685 și 1705  $cm^{-1}$ , avînd o valoare medie de 1693  $cm^{-1}$ . În aceste limite, frecvența este mai înaltă în compoș. saturate (1715  $cm^{-1}$ ) și mai joasă în aldehydele  $\alpha, \beta$ -nesaturate (1675  $cm^{-1}$ ). În tabela III.132 sînt redate frecvențele  $\nu C=O$  și  $\nu C=C$  dintr-o serie de aldehyde  $\alpha, \beta$ -nesaturate.

Tabela III.132

Frecvențe  $\nu C=O$  și  $\nu C=C$  în aldehyde  $\alpha, \beta$ -nesaturate [12]

Aldehidă	$\nu C=O$ $cm^{-1}$	$f_{C=O}$ $cm^3/mol$	$\Delta \nu^2/f$ $cm^{-1}$	$\nu C=C$ $cm^{-1}$	$f_{C=C}$ $cm^3/mol$	$\Delta \nu^2/f$ $cm^{-1}$
$CH_2=CH-CH=O$	1703	7,25	7,0	1620	0,19	19,0
$CH_2=C(CH_3)-CH=O$	1702	5,70	5,0	1638	0,6	
$CH_3-CH=CH-CH=O$	1700	8,40	5,5	1644	1,37	7,0
$CH_3CH_2-CH=CH-CHO$	1693	7,90	7,0	1645	1,76	16,0
$CH_3-C(CH_3)=CH-CHO$	1686	7,60	6,0	1638	1,43	10,5
				1621		10,0

Acroleina absoarbe la 1723  $cm^{-1}$  în faza de vapori [1] și la 1703  $cm^{-1}$  în tetracloretilenă [12]. Prezența unei grupe alchil la dubla legătură  $C=C$  provoacă o slabă scădere a frecvenței; de exemplu aldehida  $\beta$ -metilcrotonică absoarbe la 1686  $cm^{-1}$ .

Intensitatea benzilor  $\nu C=O$ , în medie 7,8  $cm^3/mol$ , este mai mare decît în cetonele saturate (valoarea medie 5,1  $cm^3/mol$ ) [12].

2. *Vibrația de valență  $\nu C=C$ .* În aldehydele  $\alpha, \beta$ -nesaturate cu dublă legătură marginală (v. tabela III.132), frecvența legăturii  $C=C$  scade, avînd valoarea medie de 1625  $cm^{-1}$ ; intensitatea benzii rămîne relativ slabă (valoarea medie 0,75  $cm^3/mol$ ) în raport cu aldehydele care au dubla legătură conjugată în interiorul catenei (2,0  $cm^3/mol$ ).

Comparînd evoluția benzilor  $\nu C=O$  și  $\nu C=C$ , s-a constatat că, în timp ce intensitatea absorbției  $\nu C=O$  variază cel mult cu factorul 2, intensitatea benzii  $\nu C=C$  variază în limite mult mai largi. Aceasta se explică prin posibilitatea unor variații mult mai mari ale dipolmomentului în legătura  $C=C$ , nepolară, decît în legătura  $C=O$ , puternic polară [12].

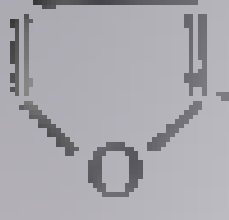
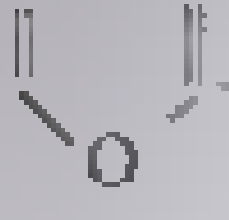

b. *Aldehyde polienice conjugate.* 1. *Vibrația de valență  $\nu C=O$ .* În aldehydele  $\alpha, \beta$ -nesaturate cu două duble legături conjugate, prezența celui de-a doua duble legături provoacă o scădere a frecvenței  $\nu C=O$  cu aproximativ 10  $cm^{-1}$ .



Față de crotonaldehidă, care absoarbe la  $1685\text{ cm}^{-1}$ , în soluție de cloroform, și la  $1715\text{ cm}^{-1}$ , în fază de vapori, 2,4-hexadienalul absoarbe, în aceleași condiții, la  $1677$ , respectiv  $1705\text{ cm}^{-1}$  [13]. O serie de aldehide polienice cu formula generală  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$ , în care  $n=2\dots7$  (tabela III.133), absorb între  $1661$  și  $1677\text{ cm}^{-1}$ . Aceasta arată că lungirea sistemului polenic nu mai are

Tabela III.133

Frecvențe caracteristice în aldehide polienice [13]

Aldehida	$\nu\text{C}=\text{O}, \text{cm}^{-1}$		$\nu\text{C}=\text{C}, \text{cm}^{-1}$	
	Vapori	Soluție în $\text{CHCl}_3$	Vapori	Soluție în $\text{CHCl}_3$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	1715	1685	1650	1638
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	1705	1677	1650	1642
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	—	1674	—	1615
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	—	1673	—	1592
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	—	1661	—	1570
				1615
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_6\text{CHO}$	—	1671	—	1561
				1615
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_7\text{CHO}$	—	1674 <sup>1</sup>	—	1546
				1611
 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	—	1677	—	1628
 $-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{CHO}$	—	1677	—	1615
				1608
 $-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{CHO}$	—	1671	—	1558
		1668 <sup>1</sup>	—	1608
				1549 <sup>1</sup>
				1611 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Film lichid

amplasarea grupului  $\text{C}=\text{O}$  în lanțul conjugat a fost observat în seria aldehidelor polienice (v. tabela III.133). 3-Furil-2-propenalul are o frecvență  $\nu\text{C}=\text{O}$  de  $1677\text{ cm}^{-1}$ ; în compuși care conțin până la șase unități de  $\text{CH}=\text{CH}$  și acetal furanic, frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  este în jurul valorii de  $1670\text{ cm}^{-1}$ . În cazul seriei de frecvență de aproximativ  $1670\text{ cm}^{-1}$  (v. tabela III.133) în aldehida octatrienei (338) frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  este de  $1680\text{ cm}^{-1}$  [14].



2. Aldehide polienice. În ambele benzi  $\nu\text{C}=\text{O}$  cu frecvență relativ constantă, în cazul aldehidelor polienice alifatiche pun în evidență, în regiunea  $1600\text{ cm}^{-1}$ , benzi cu frecvență mai joasă, atribuită dublei legături  $\text{C}=\text{C}$ . Cu cât numărul de duble legături din moleculă crește, cu atât banda  $\nu\text{C}=\text{C}$  se deplasează spre frecvențe mai mici, incrementul dublei legături descrește

însă cu mărirea catenei astfel încît, la catene lungi, frecvențele  $\nu\text{C}=\text{C}$  sînt aproximativ egale.

Crotonaldehidă, al sîmbet, în stare de vapori, la  $1650\text{ cm}^{-1}$  în  $\text{CCl}_4$  soluție ( $\text{CHCl}_3$ ), la  $1638\text{ cm}^{-1}$ . În seria incluzînd polenul  $\text{RCH}=\text{CH}_2$  ( $\text{R}=\text{H}$ ), în care  $n=2,3,4,7$ , frecvența  $\nu\text{C}=\text{C}$  sînt redate ca: 1681 la  $1561\text{ cm}^{-1}$ . În film lichid frecvențele sînt mai joase cu cîtiva  $\text{cm}^{-1}$  [13].

c. Aldehide  $\alpha, \beta$ -nesaturate cu triplă legătură. Frecvența  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  în compusul cu triplă legătură etilică este pozitivă ( $\alpha, \beta$ - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ) și scade de frecvență de acelașor în cazul  $\alpha, \beta$ - $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$  (aldehide aromatice). Aldehid propargială,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ , are  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  la  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Pentru deuterarea la stadiul  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CD}_2-\text{CHO}$  în grupa  $\text{CH}_3$  este la  $2120\text{ cm}^{-1}$ , din cauza ciclării de nucleu deuteriu. Frecvențele caracteristice ale aldelidelor propargiale sînt redate în tabelul III.134 [15].

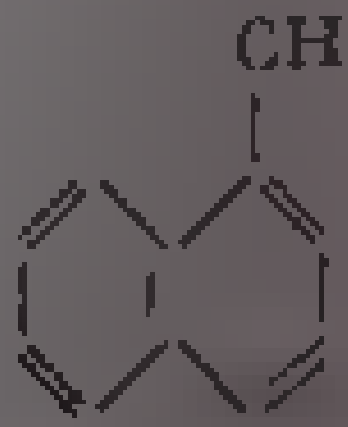


Tabela III.134

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în aldehida propargială [15]

$\text{HC}\equiv\text{CCHO}$	$\text{HC}\equiv\text{CCDO}$	$\text{DC}\equiv\text{CCHO}$	Atribuții
3335	3300	2620	$\nu\text{C}-\text{H}$
2869		2880	$\nu\text{C}-\text{H}$ aldehy.
	2130		$\nu\text{C}-\text{D}$ aldehy.
2125	2110	1990	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$
1692	1670	1682	$\nu\text{C}=\text{O}$
1398	1070	1379	deform. $\text{HCO}$
950	871	923	$\nu\text{C}-\text{C}$
631	681	512	deform. $\text{CH}\equiv\text{C}$

### 3. Aldehide aromatice

În aldehidele aromatice,  $\text{aril}-\text{CH}=\text{O}$ , frecvența vibrației  $\nu\text{C}=\text{O}$  scade față de acetaldehidă, datorită conjugării grupei carbonil cu inelul aromatic. Valoarea medie, în fază lichidă, este de  $1705\text{ cm}^{-1}$ , și în stare de vapori,  $1722\text{ cm}^{-1}$  [1]. Frecvențele cîtorva reprezentanți caracteristici (în  $\text{CCl}_4$ ) sînt redate în continuare:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	1705 $\text{cm}^{-1}$ [1]
	1700 $\text{cm}^{-1}$ [16]
	1702 $\text{cm}^{-1}$ [16]
	1688 $\text{cm}^{-1}$ [17]
	1687 $\text{cm}^{-1}$ (ulei de parafină) [17]

Frecvența grupei carbonil este influențată de caracterul și poziția substituenților din nucleul aromatic, ca și în cazul cetonelor (v. acolo).

## B. CETONE

## 1. Cetone alifatice saturate

a. **Vibrația  $\nu\text{C}=\text{O}$ .** Dialchil-cetonele saturate  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$  au, în stare de vapori, o bandă de absorbție intensă la  $1738-1712\text{ cm}^{-1}$  [18]. La trecerea în stare lichidă sau în soluție (în dizolvanți nepolari, inert, ca tetraclorura sau sulfura de carbon), frecvența scade cu  $20-25\text{ cm}^{-1}$  (efectul dizolvanțului la p. 168). În seria omologă a dialchil-cetonelelor, frecvența  $\nu\text{C}=\text{O}$  medie este de  $1719\text{ cm}^{-1}$  [18-23]. La un număr mare de cetone alifatice cu catene liniare  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ , în care  $\text{R}=\text{CH}_3$  și  $\text{R}'=\text{metil, etil, amil}$ , absorbția apare constant în soluție, la  $1719-1720\text{ cm}^{-1}$  [18, 22]. Frecvența scade foarte puțin la lungirea catenei alchil (de exemplu în diamilcetonă,  $\nu\text{CO}=1716\text{ cm}^{-1}$ ).

În dialchil-cetonele cu catenă ramificată în poziția  $\alpha$  față de grupa carbonil, frecvența  $\nu\text{CO}$  scade foarte puțin (cu aproximativ  $2-3\text{ cm}^{-1}$ ) în comparație cu izomerul neramificat [22]. Metil-izopropil-cetona,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , absoarbe la  $1719\text{ cm}^{-1}$ , iar metil-*n*-propil-cetona, la  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Față de di-*n*-propil cetonă ( $1716\text{ cm}^{-1}$ ), în diizopropil-cetonă  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  frecvența  $\nu\text{CO}$  scade cu  $3\text{ cm}^{-1}$ . Efectul este puțin mai accentuat la pinacônă  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , care absoarbe la  $1711\text{ cm}^{-1}$ . Di-*terț*-butilcetona  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  are frecvența  $\nu\text{CO}$  cea mai scăzută din această clasă ( $1687\text{ cm}^{-1}$ ) [23]. Scăderea mai accentuată a frecvenței, în acest caz, a fost atribuită modificării constantei de forță a legăturii datorită compresiei sterice exercitate de grupa *terț*-butil asupra unghiului  $>\text{C}=\text{O}$ , fapt care se manifestă și în alte proprietăți fizice și chimice. Ramificarea catenei într-o poziție mai îndepărtată de grupa carbonil nu influențează vibrația  $\nu\text{CO}$ . De exemplu, o serie de cetone cu scheletul



Tabela III.133

Frecvențe  $\nu\text{CO}$  și constante de absorbție  
în dialchil-cetone

Cetona	$\nu\text{CO}, \text{cm}^{-1}$	$\epsilon, \text{cm}^2/\text{mol}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	1715	7,45
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	1719	7,2
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1719	7,2
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1719	7,2
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1719	7,2
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$	1687	4,73

Fig. 1. Bandă carbonilică a  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_3$  absoarbe la  $1723\text{ cm}^{-1}$  [23].

Aceste valori corespund spectriilor obținute în dizolvanți nepolari. La trecerea în stare lichidă, solidă sau în stare de vapori au loc modificări rela-

În tabela III.133 sînt redate frecvențele caracteristice și constantele grupelor carbonil din câteva alchil-cetone saturate (în tetracloretilenă) [23].

Cetonele aromatice (acetofenon, benzofenon) au grupa  $\text{CO}$  în catenă aromatică, izolată de inelul aromatic prin cel puțin o grupă  $\text{CH}_2$ , au frecvența  $\nu\text{CO}$  comparabilă cu dialchil-cetonele saturate. Benzilcetonă  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$  absoarbe la  $1717\text{ cm}^{-1}$  iar

tiv mare de frecvență. În cazul în care nu s-a observat interacțiunea dizolvantului de tipul legăturilor de hidrogen, deplasările nu depășesc  $20-30\text{ cm}^{-1}$ . În tabelul III.136 se exemplifică variația frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  la câteva cetone saturate în stare de vapori și în dizolvant inert. Frecvența este practic aceeași în dizolvant nepolar ( $\text{CCl}_4, \text{CS}_2$ ) și în fază lichidă. Se remarcă o diferență mai mare între starea de vapori și lichid.

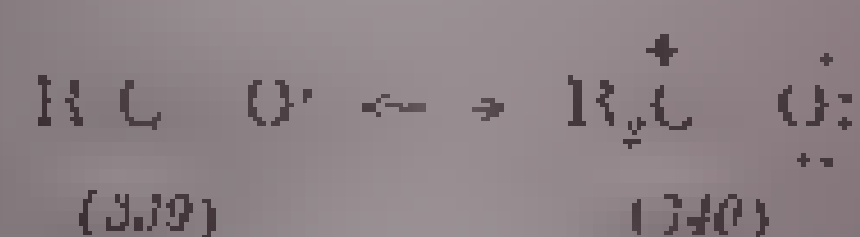
Tabelul III.136

Frecvențe  $\nu_{\text{CO}}$  la câteva cetone în stare de vapori, lichid, sau în soluție

Cetona	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$		
	Vapori [28]	Lichid [18]	Soluție [29]
Acetonă	1712	1715	1710
Metil-etil-cetonă	1710	1710	1710
Diethyl-cetonă	1718	1719	1720
Metil- <i>n</i> -propil-cetonă	1710	1710	1710
Dibutil-cetonă	1710	1710	1710
Dodecil cetonă	1710	1710	1710

Micșorarea frecvenței în trecerea de la starea de vapori la starea lichidă a fost atribuită formării unor asociații între moleculele de cetonă,  $\begin{array}{c} \delta+ \\ \text{C} \\ \text{A} \end{array} = \text{O} \cdots \begin{array}{c} \delta- \\ \text{C} \\ \text{A} \end{array} = \text{O} \cdots$

Caracterul polar al grupului  $\text{C}=\text{O}$  permite crearea de legături slabe de tip electrostatic între atomul  $\alpha$  carbon mai pozitiv al grupei carbonil și oxigenul polarizat negativ al altei molecule. Prin aceasta se mărește contribuția structurii (340) la starea reală; în acest caz, ordinul legăturii  $\text{C}=\text{O}$  scade și, o dată cu aceasta, scade și frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  [24, 25].



Trecerea de la lichid la starea cristalină provoacă modificări mai profunde, și anume în afară de deplasări au loc apariții și dispariții de benzi. Deplasările datorite stării cristaline sînt, în general, mici și ele se atribuie forțelor intermoleculare de rețea.

Benzile suplimentare datorite stării cristaline diferă după natura celulei elementare din cristal; din acest punct de vedere, gradul de divizare (în pastilă sau în ulei) are o deosebită importanță.

Dispariția benzilor se explică prin dispariția unor forme moleculare care au altă simetrie decît cea din cristal. Spectrele cetonelor în stare lichidă sau în soluție prezintă de fapt benzile tuturor izomerilor conformaționali prezenți; în stare cristalină în care se adînte o singură conformație, benzile conformațiilor mai puțin stabile dispar. Prin studiul variației spectrului cu temperatura s-a pus în evidență prezența izomerilor conformaționali în soluție, la diethyl-cetonă și la o serie de alte cetone [26].

b. **Vibrații  $\text{C}-\text{H}$ .** Grupa carbonil influențează vibrațiile legăturilor  $\text{C}-\text{H}$  din poziția  $\alpha$ . Efectul  $I$  sau de cîmp al grupei  $\text{C}=\text{O}$  duce la o schimbare

caracteristică atât a frecvenței cât și a intensității benzilor corespunzătoare acestor legături.

Vibrațiile de valență ale legăturii C—H din grupele  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$ , activate prin vecinătatea grupei carbonil, manifestă o creștere de circa  $25\text{ cm}^{-1}$  pentru modul asimetric și de aproximativ  $40\text{ cm}^{-1}$  pentru cel simetric [27].

În fig. III. 81 este redat spectrul metil-etil-cetonei în regiunea  $\nu\text{CH}$  și  $\delta\text{CH}$ . Se remarcă deplasarea benzilor  $\nu\text{CH}$  spre frecvențe mai înalte.

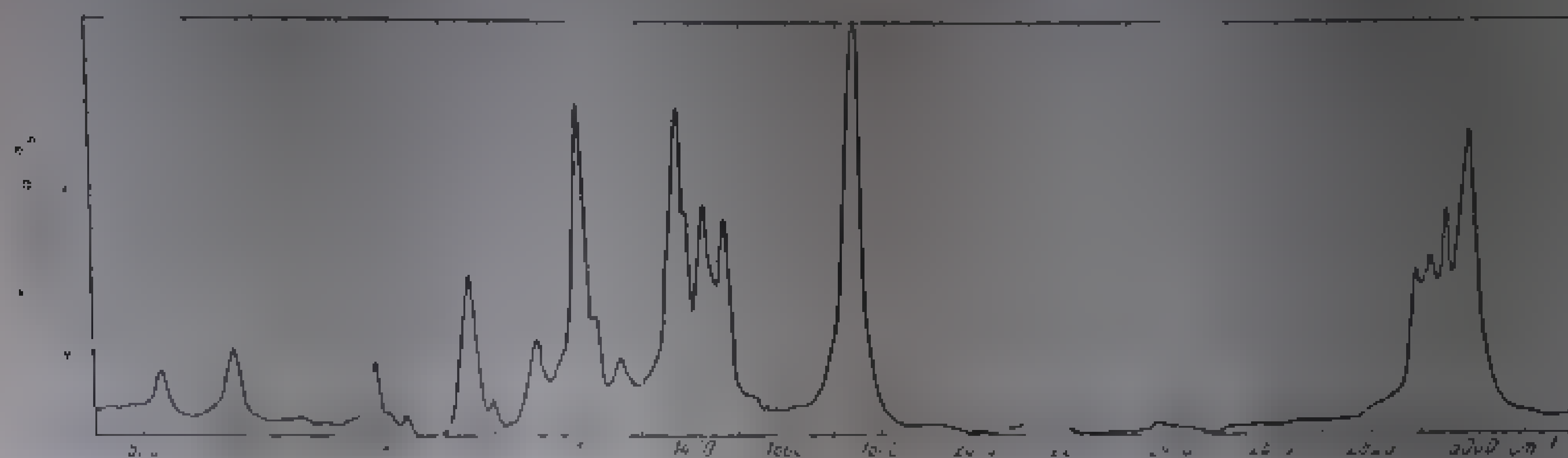


Fig. III. 81 Spectrul infraroșu al metil-etil cetonei.

Mult mai caracteristice sînt, însă, deplasările benzilor corespunzătoare vibrațiilor de deformare, care permit diferențierea netă a acestor grupe de restul grupelor  $\text{CH}_2$  sau  $\text{CH}_3$  din moleculă. Frecvența vibrației de forfecare  $\delta\text{CH}_2$  scade de la  $1468\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  în alcani) la  $1400\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ , iar vibrația de deformare simetrică a grupei  $\text{CH}_3$  scade de la  $1370\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$  în alcani) la  $1355\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ . De exemplu, în metil-etil-cetonă, grupa metilen activă ( $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ ) are vibrația de forfecare la  $1414\text{ cm}^{-1}$ , iar grupa  $\text{CH}_3$  absoarbe la  $1461$  și  $1360\text{ cm}^{-1}$ . Atribuirea acestor vibrații este confirmată de rezultatele obținute din datele IR la dietil-cetonă s-a demonstrat dispariția benzilor caracteristice ale  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  și  $\text{OCD}_2\text{CH}_3$ ; în  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CD}_3$  dispar benzile caracteristice ale  $1461\text{ cm}^{-1}$  și  $1370\text{ cm}^{-1}$  [28]. Aceste deplasări pot săvîrșă datorită interacțiunii de rezonanță și a poziției grupei  $\text{CH}_2$  în catene.

## 2. Cetone nesaturate

a. **Vibrația  $\nu\text{C}=\text{O}$ .** 1. *Cetone nesaturate cu duble legături izolate.* În cazul în care grupul carbonil este izolat și nu este conjugat cu grupa carbonil, frecvențele legăturilor  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{C}=\text{C}$  corespund celor din compuși monocarbonilați respectivi. Frecvența medie  $\nu\text{CO}$  (în soluție) este de  $1719\text{ cm}^{-1}$  și intensitatea medie de  $5,40\text{ cm}^2/\text{mol}$  [23] (tabela III.137). Sînt posibile însă interacțiuni în cazuri în care grupa  $\text{C}=\text{O}$  se apropie în spațiu de o dublă legătură.

2. *Cetone nesaturate conjugate.* Conjugarea grupei carbonil cu o dublă legătură carbon-carbon scade frecvența  $\nu\text{CO}$  cu aproximativ  $40\text{ cm}^{-1}$  față de cetone saturate. Frecvența a fost cuprinsă între  $1665$  și  $1695\text{ cm}^{-1}$  [29–31].

Tabela III.137

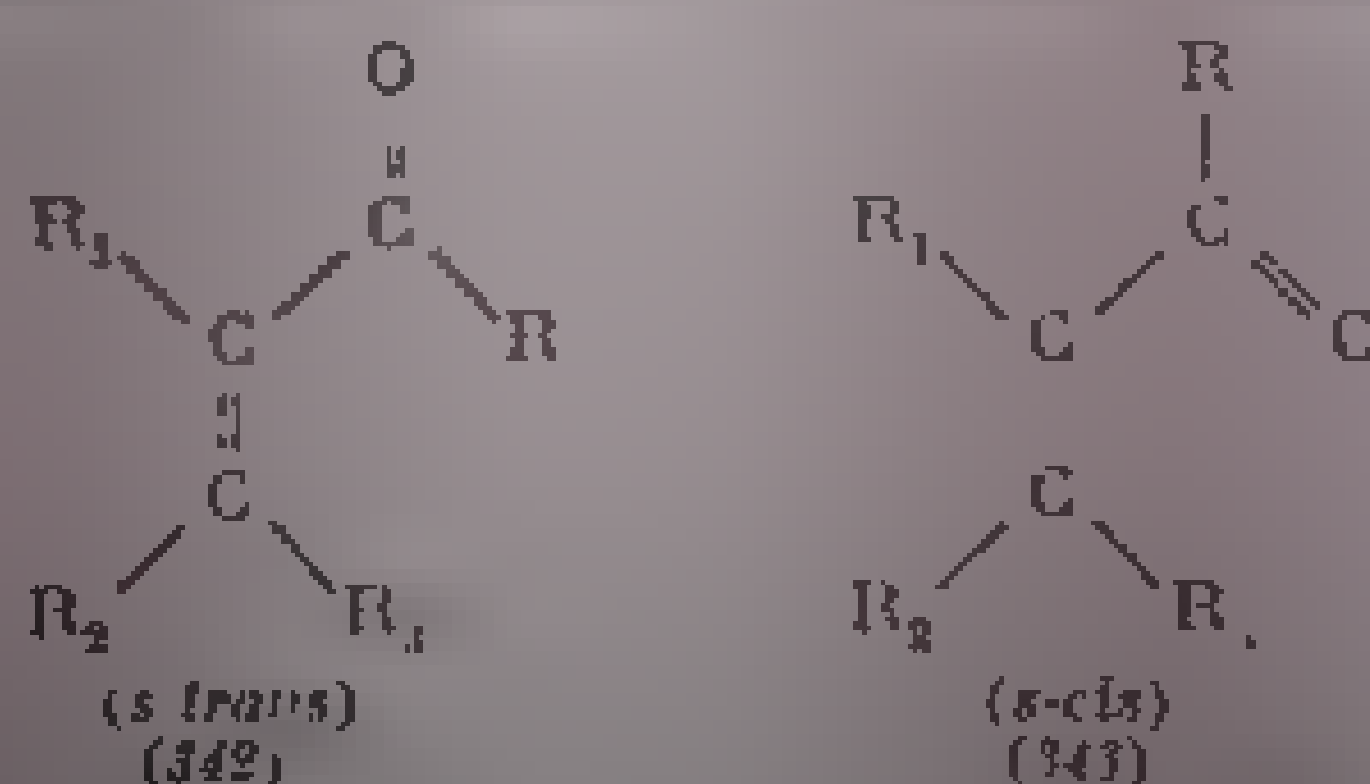
Frecvențe și intensități  $\nu_{\text{CO}}$  și  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  în cetone nesaturate cu dublă legătură izoconjugată<sup>1</sup> [23]

Formula	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	
	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , $\text{cm}^2/\text{mol}$	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ , $\text{cm}^2/\text{mol}$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1723	5,21	1639	0,9
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1718	5,09	1651	1,17
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{H}_3\text{C}$ $\text{CH}_3$	1719	5,29	1615	1,00
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3$	1716	5,46	1670	0,11
$\text{CH}_3\text{COCH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1718 1721	6,25	1683	(...)

<sup>1</sup> Soluție în tetraclor-etilenă.

Studiul sistematic al unor serii omologice de cetone nesaturate cu diferite structuri a permis stabilirea unor relații între frecvența grupului carbonil, respectiv a dublei legături, și structura sau conformația compusului carbonilic  $\alpha,\beta$ -nesaturat [23, 32].

Cetonele  $\alpha,\beta$ -nesaturate din seria alifatică pot exista teoretic în două conformații planare, interconvertibile printr-o rotație de  $180^\circ$  în jurul legăturii simple C—C care leagă dubla legătură cu grupa carbonil.



În conformația *s-trans* (342), cele două duble legături sînt orientate paralel una față de cealaltă, iar în conformația *s-cis* (343) ele formează un unghi de  $60^\circ$ .

În cetonele nesaturate în care  $\text{R}_3$  este un atom de hidrogen, ambele conformații sînt deopotrivă de stabile. Dacă însă  $\text{R}_3$  este o grupă alchil, conformația *s-trans* este împiedicată steric prin interferența grupelor R și  $\text{R}_1$ ; molecula adoptă, în acest caz, conformația *s-cis* [23, 33] preferată unei conformații *quasi-trans* [31] în care are loc numai o deviere a celor două grupe. Cele două conformații se deosebesc prin frecvența și intensitatea vibrațiilor  $\nu_{\text{CO}}$  și  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  [23, 32, 35, 36]. Atribuțiile au fost stabilite cu ajutorul unor molecule a căror conformație era sigur cunoscută pe baza unor argumente stereochemice elementare [23]:

Conformația	$\nu_{\text{CO}}$ , $\text{cm}^{-1}$	Intensitatea, $\text{cm}^2/\text{mol}$
<i>s-trans</i> (342)	1680	9,0
<i>s-cis</i> (343)	1692	4,5


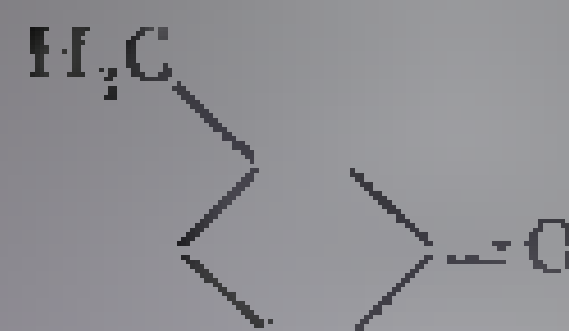
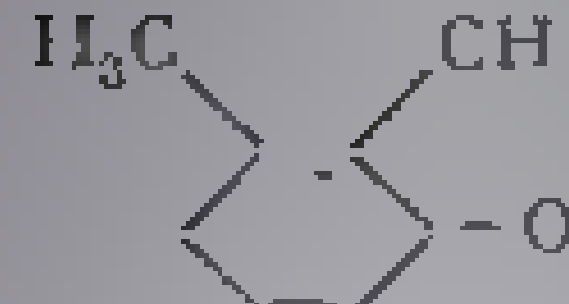


Cetonele  $\alpha,\beta$ -nesaturate ciclice, cu inele netensionate, au cu precizie conformație *s-trans*. Frecvența  $\nu\text{C=O}$  medie este de  $1680\text{ cm}^{-1}$ , iar intensitatea absorbției, circa  $9\text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Deoarece frecvențele inelului de șase atomi sînt apropiate de ale compușilor aciclici, ele pot servi drept etalon. În tabela III.138 s-au redat frecvențele și intensitățile unor reprezentanți din această categorie.

Tabela III.138

Frecvențe și intensități  $\nu\text{C=O}$  și  $\nu\text{C=C}$  din cetone cu conformație *s-trans* [23]



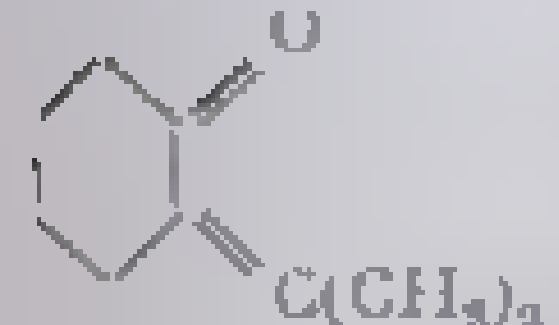
Cetona	$\nu\text{C=O}$		$\nu\text{C=C}$	
	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$
	1691	8,90	1621	0,63
	1680	9,15	1635	1,53
	1673	8,5	1635	1,87

Cetonele  $\alpha,\beta$ -nesaturate ciclice cu dublă legătură exociclică (v. tabela III.139) au cu precizie conformația *s-cis*; frecvența  $\nu\text{C=O}$  medie este puțin mai ridicată ( $1692\text{ cm}^{-1}$ ), iar intensitatea vizibil mai mică ( $1,5\text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

În ambele cazuri, compușii substituiți la dubla legătură cu grupe alchil au frecvența  $\nu\text{C=O}$  și  $\nu\text{C=C}$  micșorată.

Tabela III.139

Frecvențe și intensități  $\nu\text{C=O}$  și  $\nu\text{C=C}$  în cetone cu conformație *s-cis*

Formula	$\nu\text{C=O}$		$\nu\text{C=C}$	
	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A$ , $\text{cm}^3/\text{mol}$
	1693	1,40	1622	4,08
	1692	1,51	1620	4,04
	1685	4,98	1611	3,51

La un număr mare de cetone  $\alpha, \beta$ -nesaturate, frecvențele  $\nu_{C=O}$  se distribuiează în aceste limite. La o serie de cetone nemipredicabile s-au găsit tipul  $R-CO-CH=CH_2$  sau  $R-CO-CH=CH-R$  *trans*-alchene în care R este o grupă metil, etil, n-propil sau izopropil [30-38] absorbția  $\nu_{C=O}$  în soluție prezintă un dublet atribuit unui echilibru între formele *trans* și *s-cis* (tabela III.140).

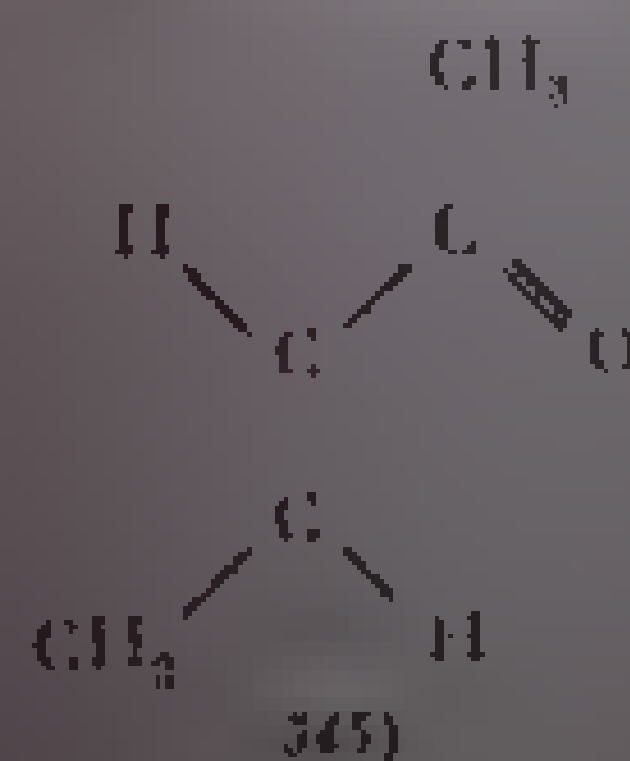
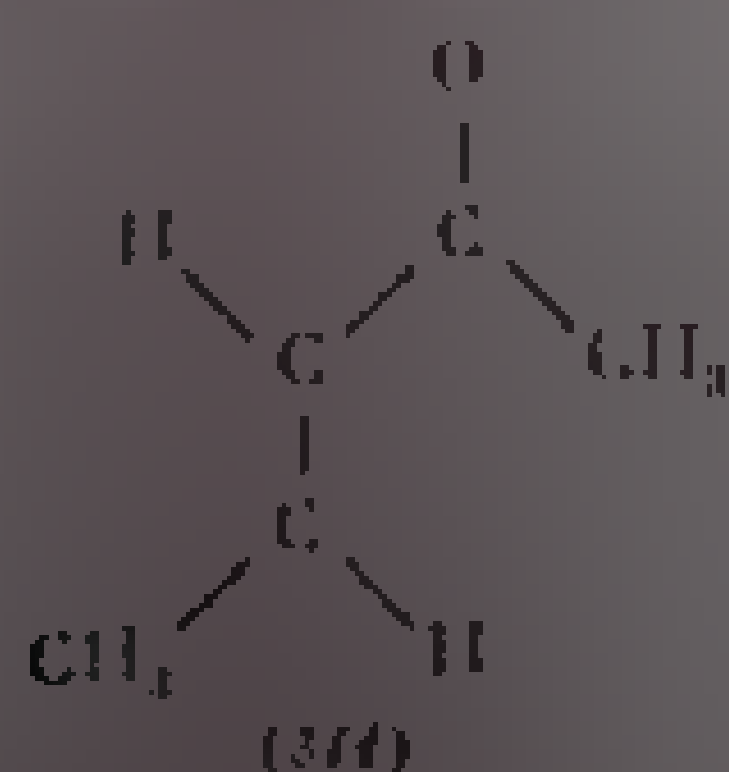
Tabela III.140

Frecvențe și intensități  $\nu_{C=O}$  și  $\nu_{C=C}$  în cetone  $\alpha, \beta$ -nesaturate în compoziții *trans* și *s-cis* și amestec) [23]

Formula	$\nu_{C=O}$		$\nu_{C=C}$	
	Frecvența $cm^{-1}$	$A$ , $cm^2/mol$	Frecvența $cm^{-1}$	$A$ , $cm^2/mol$
$CH_3-CO-CH=CH_2$	1706	4,93	1618	0,69
$CH_3-CO-C(=CH_2)-CH_3$	1686 1684	6,56	1630	0,68
$CH_3-CH_2-CO-CH=CH_2$	1707 1690	4,80	1619	1,21
$CH_3-CO-\overset{H}{\underset{H}{C}}=\overset{H}{C}-CH_3$	1701 1682	6,30	1634	1,91
$CH_3-CO-\overset{H}{\underset{H}{C}}=C-CH_2CH_3$	1702 1683	6,68	1626	2,57
$CH_3-CO-\overset{H}{\underset{C_2H_5}{C}}=C-CH_3$	1675	6,06	1612	1,31

În stare cristalină, spectrul prezintă o singură absorbție a formei *s-trans*. În soluție, la ridicarea temperaturii, apar benzile formei *s-cis* până la stabilirea unui echilibru.

Spectrele *trans*-3-penten-2-unei determinate în amestec de tetracloroilenă-cloroform, între -100 și +30°C., sunt reprezentate în fig. III.85. La -100°C. apar numai benzile atribuite conformației *s-trans* pure (344), la 1674  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) și 1645  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ); la ridicarea temperaturii apar și ben-



zile formei *s-cis* (315), la  $1693\text{ cm}^{-1}$  și  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Intensitatea benzilor conformației *s-trans* la  $-75^\circ\text{C}$  este mai mare decât la  $+30^\circ\text{C}$ . La temperatura camerei apar ambele perechi de benzi:  $\nu\text{C=O}$  la  $1693$  și  $1671\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{C}-\text{C}$  la  $1645$  și  $1630\text{ cm}^{-1}$  [32].

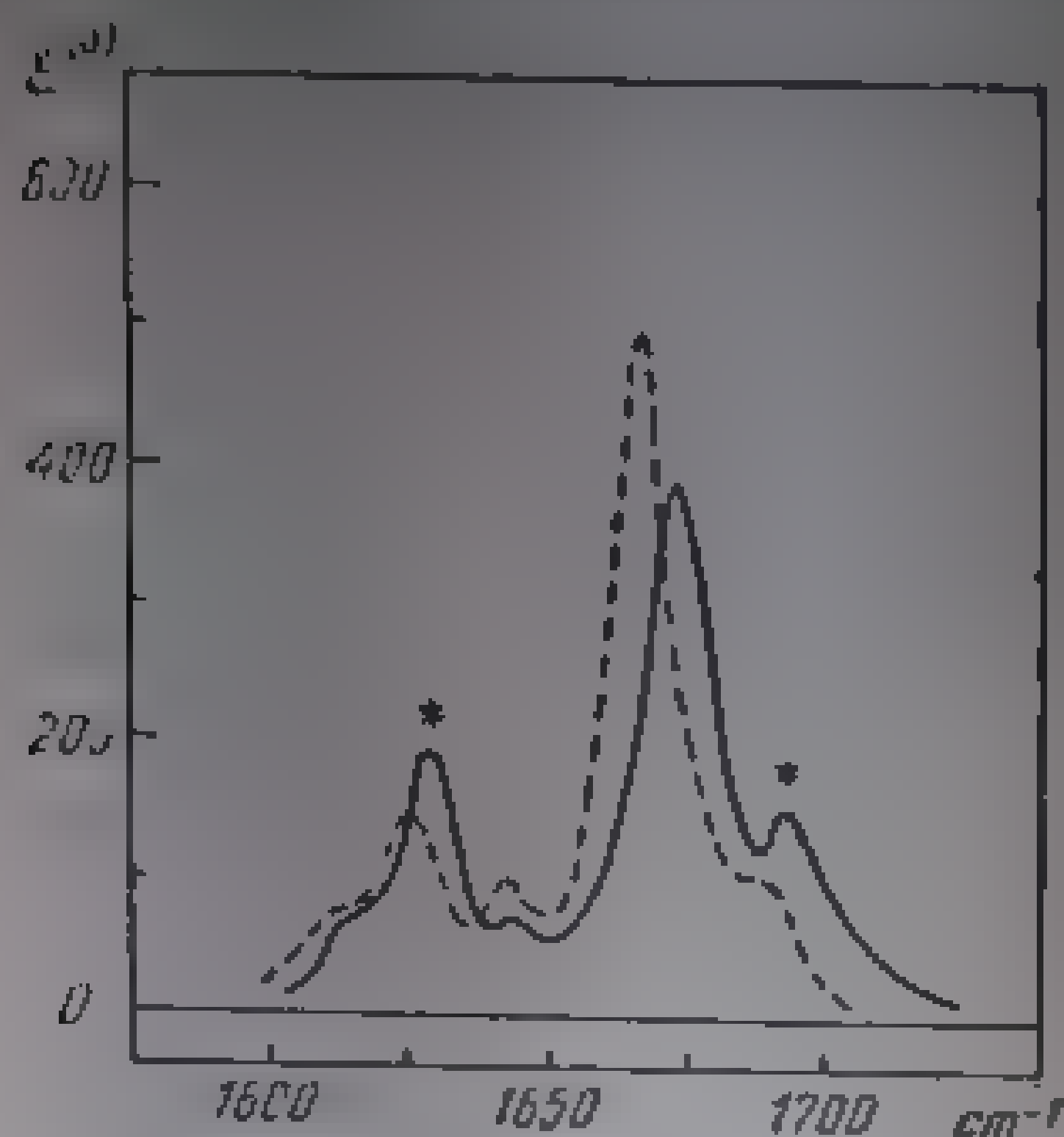


Fig. III. 85. Spectrul infraroșu al *trans*-3-penten-2-one, în amestec de tetracloretilenă-cloroform.

linia continuă — la  $+30^\circ\text{C}$ , linia întreruptă — la  $-75^\circ\text{C}$ . Asteriscurile indică benzi care devin mai puțin intense la ridicarea temperaturii.

Cetonele  $\alpha,\beta$ -nesaturate cu dubla legătură *cis*-alchenică, împiedicate steric [grupele R și R<sub>3</sub> din formula (312) interferează], adoptă conformația *s-cis* (313). În spectru apare o singură absorbție  $\nu\text{C=O}$ , la frecvența medie de  $1692\text{ cm}^{-1}$  (ca și în cetonele ciclice din tabela III.139); intensitatea benzii este scăzută (aproximativ  $4,5\text{ cm}^3/\text{mol}$ ) (tabela III.141).

b. **Vibrația  $\nu\text{C}-\text{C}$ .** Frecvența vibrației legăturii C-C din compuși carbonilici  $\alpha,\beta$ -nesaturați este micșorată față de aceea din compuși neconjugați (tabela III. 142). Intensitatea benzii prezintă variații mari în funcție de structura moleculei [23, 39].



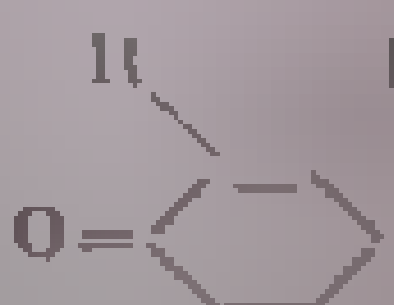
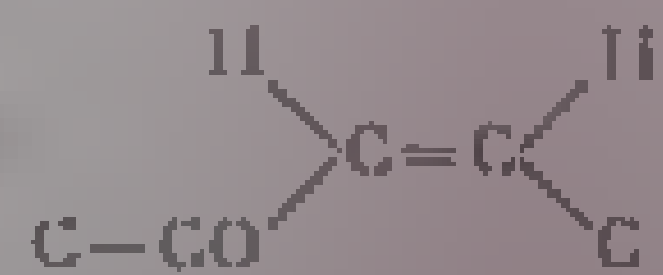
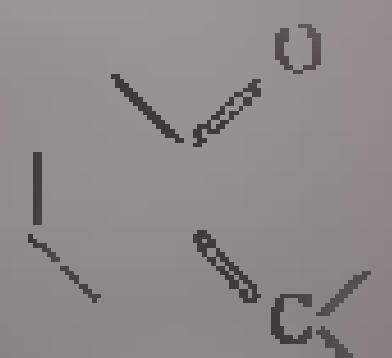
Frecvența cea mai înaltă o au cetonele nesaturate neconjugate, cu dubla legătură în interiorul catenei ( $1675\text{ cm}^{-1}$ ). Intensitatea benzii este în schimb cea mai mică ( $0,2\text{ cm}^3/\text{mol}$ ) din cauza substituției relativ simetrice a legăturii duble. Dacă dubla legătură se află la o margine a catenei, frecvența  $\nu\text{C}-\text{CH}_2$  scade ( $1645\text{ cm}^{-1}$ ) și intensitatea crește ( $1,0\text{ cm}^3/\text{mol}$ ; tabela III. 137).

Tabela III.141

Intensitatea benzii  $\nu\text{C=O}$  și  $\nu\text{C}-\text{C}$  în cetone cu împiedicarea sterică (conformație *s-cis*)

Structura	$\nu\text{C=O}$		$\nu\text{C}-\text{C}$	
	$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	$A, \text{ cm}^3/\text{mol}$	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A, \text{ cm}^3/\text{mol}$
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	1699	3,61	1618	2,30
$\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$				
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1697	3,99	1616	2,87
$\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$				
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	1693	3,88	1612	6,28
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	1696	1,45	1626	1,10
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$				
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	1689	4,98	1622	2,66
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$				

Tabela III.142

Frecvențe $\nu_{C=C}$ în cetone nesaturate			
Cetona	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$A$ $\text{cm}^3/\text{mol}$	Conformația
<i>Neconjugată</i>			
— dubla legătură în interiorul catenei	1675	0,4	
— dubla legătură marginală	1645	1,0	
<i>Conjugată, neimpiedicată steric</i>			
(C=C marginal) 	1625	0,75	<i>s-cis</i> <i>s-trans</i>
(C=C <i>trans</i> -alchenic) 	1635	2,0	<i>s-cis</i> <i>s-trans</i>
(C=C în inel) 	1635	1,81	<i>s-trans</i>
<i>Conjugată, împiedicată steric</i>			
(C=C <i>cis</i> -alchenic) 	1620	2—6	<i>s-cis</i>
(C=C <i>cis</i> -mel) 	1620	circa 4	<i>s-cis</i>

În cetonele  $\alpha, \beta$  nesaturate, variațiile de intensitate ale benzii  $\nu_{C=C}$  sînt mari (0,7—6  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). Dacă dubla legătură conjugată se află la marginea catenei se observă o scădere a frecvenței (1625  $\text{cm}^{-1}$ ), în timp ce intensitatea absorbției păstrează valori mici (0,75  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ). În compuși cu dubla legătură în interiorul catenei, tipul de substituție la legătura respectivă are o influență considerabilă asupra frecvenței  $\nu_{C=C}$ . În cetonele cu dubla legătură disubstituită *trans*, frecvența variază în jurul valorii din compușii neconjugăți cu dubla legătură marginală (aproximativ 1635  $\text{cm}^{-1}$ ). Spre deosebire de grupa C=O, la legătura C=C nu se observă diferențe între compușii ciclici cu conformație *s-trans* și cei neimpiedicați steric (tabela III.138 și tabela III.140); intensitatea crește la aproximativ 2,0  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . În cetonele împiedicate steric cu conformație *s-cis* frecvența  $\nu_{C=C}$  este mai scăzută decât în compușii cu conformație *s-trans*. Intensitatea variază însă în limite largi (2—6  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ); ea este, în medie, cu 3,51  $\text{cm}^3/\text{mol}$  mai mare decât la compușii cu conformație *s-trans*. O excepție o prezintă ciclohexanonul (*s-trans*, ciclic), în care frecvența este de 1621  $\text{cm}^{-1}$ , iar intensitatea extrem de mică (0,03  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) [23].

Diferența  $\Delta\nu$  între frecvența vibrației  $\nu_{C=O}$  și  $\nu_{C=C}$  dă indicații despre natura sistemului conjugat. La compușii cu împiedicare sterică sau

cu conformație *s-cis*,  $\Delta\nu \sim 60 \text{ cm}^{-1}$ , în timp ce la cetonele conjugate, neîmpiedicate steric sau cu conformație *s-trans*,  $\Delta\nu \sim 60 \text{ cm}^{-1}$  [23].

### 3. Cetone aromatice

a. **Aril-alehil-cetone și diaril-cetone.** În general, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  din aril-cetone este mai joasă decât în alehil-cetone, atingând valoarea limită de  $1639 \text{ cm}^{-1}$  în cazul benzofenonei substituite în poziția *para* cu grupa  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . În diaril-cetone, frecvența grupei carbonil este dependentă de natura inelelor aromatice și a substituenților pe care acestea îi conțin; la aril-alehil-cetone se adaugă influența structurii radicalului alehil. În compusul cu formula (346), frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade în ordinea:

$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (346)$	R = alchil	1691 $\text{cm}^{-1}$ ,
	alehil, $\text{C}=\text{C}-\text{R}$	1680 $\text{cm}^{-1}$ ,
	ciclopropil	1677 $\text{cm}^{-1}$ ,
	cicloalehil cu metil năi	1666 $\text{cm}^{-1}$ ,
	mare de patru atomi	1661 $\text{cm}^{-1}$ .

b. **Aril-alehil-cetone  $\text{Ar}-\text{CO}-\text{R}$ .** Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  medie într-o serie de fenil-alehil- și xilil-alehil-cetone este de  $1690 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ) [22]. Se con-

Tabela III.143

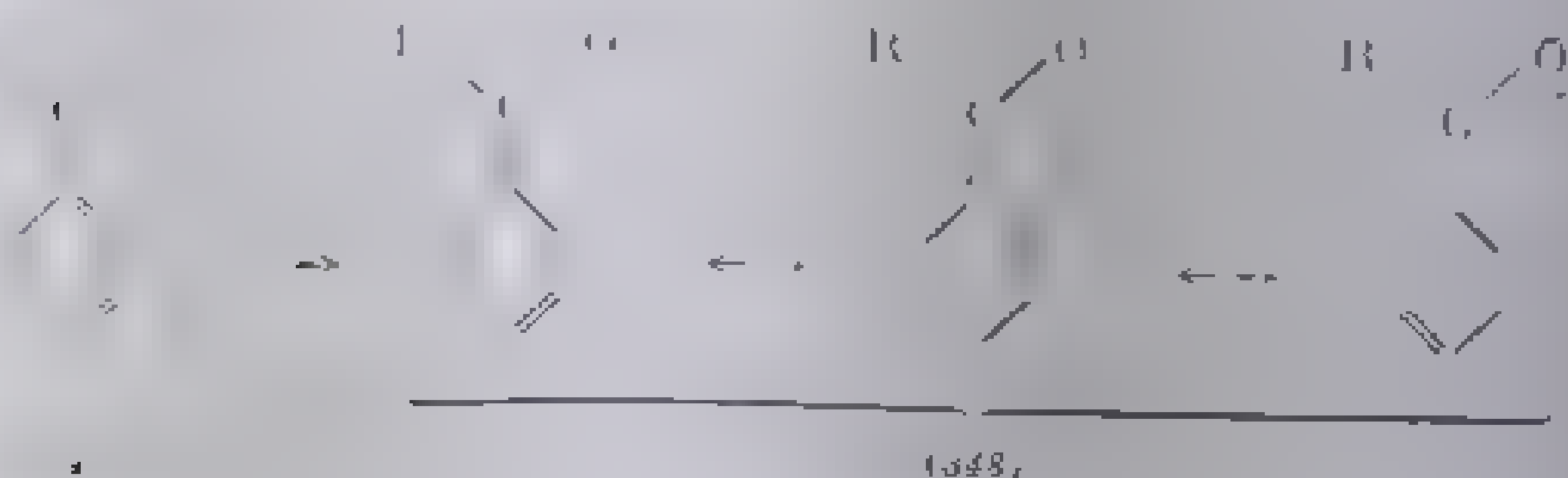
Frecvențe  $\nu_{\text{CO}}$  în aril-alehil-cetone [22]

Cetona	$\nu_{\text{CO}}$ (în $\text{CCl}_4$ ) $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	1691
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1692
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{CH}_3$	1690
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	1691
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1689
<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1690
<i>m</i> - $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	1687
<i>o</i> - $\text{NaCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	1685
<i>o</i> - $\text{NaCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1685

stată că lungirea catenei alehil, de la  $\text{C}_1$  la  $\text{C}_9$ , nu influențează vibrația legăturii  $\text{C}-\text{O}$  (v. tabela III.143).

Se observă o ușoară scădere a frecvenței la trecerea din seria benzenului în seria naftalinenei [10] și a fenantrenului [11]. Deoarece vibrația  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  depinde în primul rând de gradul de conjugare al grupei carbonil cu inelul aromatic se admite, în cazul diaril-cetonei și al aril-alehil-cetonei (347), o contribuție mai mare a structurilor dipolare (348) în care

caracterul covalent al legăturii  $\text{C}=\text{O}$  este mai mic decât în cazul dialkil-cetonei.



În urma studiului efectului substituenților din metil benzen și acetofenonele substituite în pozițiile *orto*, *meta* și *para* la grupe care au efecte *I* și *E* duerite, s-a tras concluzia că frecvența vibrațiilor  $\nu_{\text{C=O}}$  este determinată de efectul inductiv și de conjugare (*I* și *E*) al substituenților, în timp ce intensitatea absorbției depinde în cea mai mare măsură de efectul de conjugare *E* [42].

În acetofenonele substituite în poziția *para* (tabela III.144), frecvența maximă apare la u-fon derivat ( $\nu_{\text{C=O}} = 1701 \text{ cm}^{-1}$ ) și u-fon derivat (1677  $\text{cm}^{-1}$ ). Atomii de halogen și grupul  $\text{COCH}_3$  se deplasează (1677  $\text{cm}^{-1}$ ) față de acetofenonă.

Tabela III.144

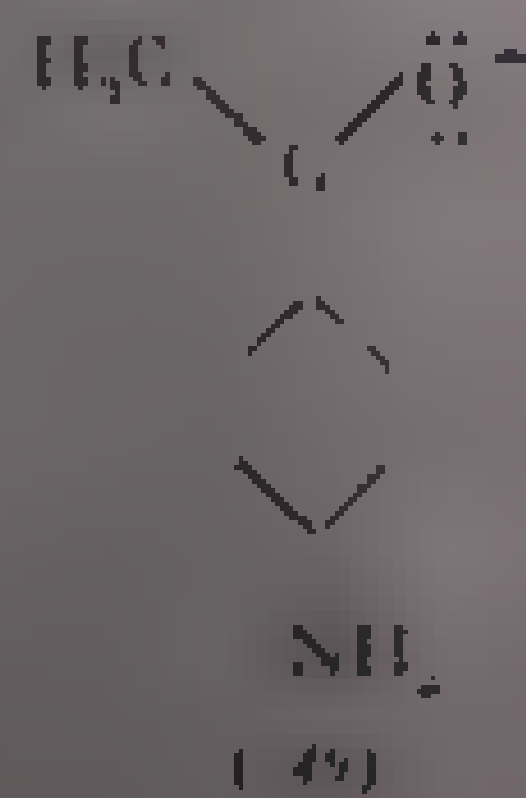
Frecvența și intensitatea  $\nu_{\text{C=O}}$  în acetofenone substituite [42]

$\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	$\nu_{\text{C=O}}$ $\text{cm}^{-1}$	Intensitatea absorbției $\epsilon_{\text{max}}$ ( $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\sigma$ -Hammett
$\text{X} = \text{NH}_2$	1677	2,58	-0,660
$\text{OCH}_3$	1678	—	-0,258
$\text{CH}_3$	1687	2,41	-0,170
H	1691	2,20	$\pm 0,000$
F	1692	2,17	+0,062
Cl	1692	2,25	+0,227
Br	1693	2,24	+0,232
I	1693	2,39	+0,276
$\text{NO}_2$	1700	1,50	+0,778

Sensul și valoarea deplasărilor sînt în concordanță cu efectele exercitate de substituenți asupra repartiției electronice din grupa  $\text{C=O}$ . Grupa  $\text{CH}_3$ , cu efect predominant  $+I$ , acționează în același sens cu efectul slab  $-I$  și  $-E$  al grupeii carbonil; se înregistrează o ușoară scădere a frecvenței. La grupa  $\text{NH}_2$ , deoarece de electroni, efectul  $+E$  puternic primează asupra efectului  $-I$  slab al acestei grupe; este favorizată conjugarea în sensul structurii (349) în care ordinul legăturii  $\text{C=O}$  scade sensibil. Halogenii, cu efect  $-I$  puternic și cu efect  $+E$  slab, par să nu aibă influență asupra frecvenței  $\nu_{\text{C=O}}$ . În acest caz, efectul  $-I$  și  $+E$  al atomilor de halogen compensează efectul  $-I$  și  $-E$  al grupeii  $\text{C=O}$ . Dependența ordinului legăturii de efectele electronice ale grupelor R este pusă în evidență prin raportarea frecvenței  $\nu_{\text{C=O}}$  la constanta  $\sigma$ -Hammett a substituenților [43] (tabela III.144). Frecvența scade la valori  $\sigma$ -Hammett negative mai mari ( $-0,660$ ) și crește la valorile  $\sigma$ -Hammett pozitive ( $+0,778$ ); relația este liniară.

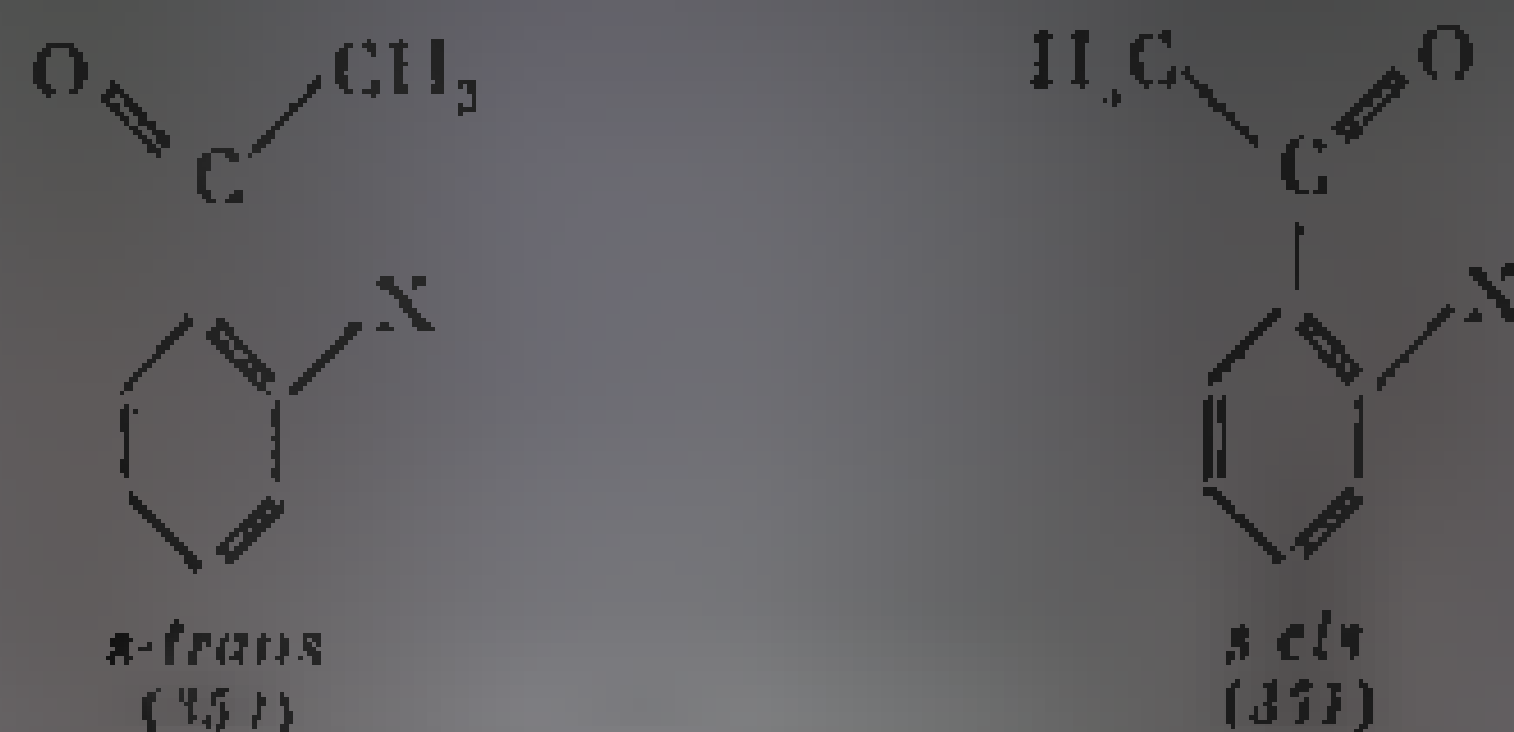
S-a stabilit că există o concordanță între frecvența  $\nu_{\text{C=O}}$  și energia de rezonanță dependentă de efectul de conjugare [44, 45].

În acetofenonele substituite în poziția *meta*, variațiile de frecvență se atribuie, în primul rînd, efectului inductiv; se remarcă, de asemenea, o micșorare a intensității benzilor. Există, și în acest caz, un paralelism între variația frecvenței și a constantei  $\sigma$ -Hammett [42].





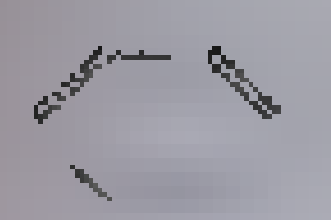
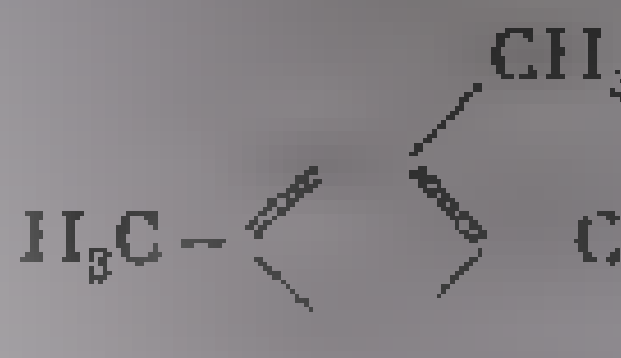

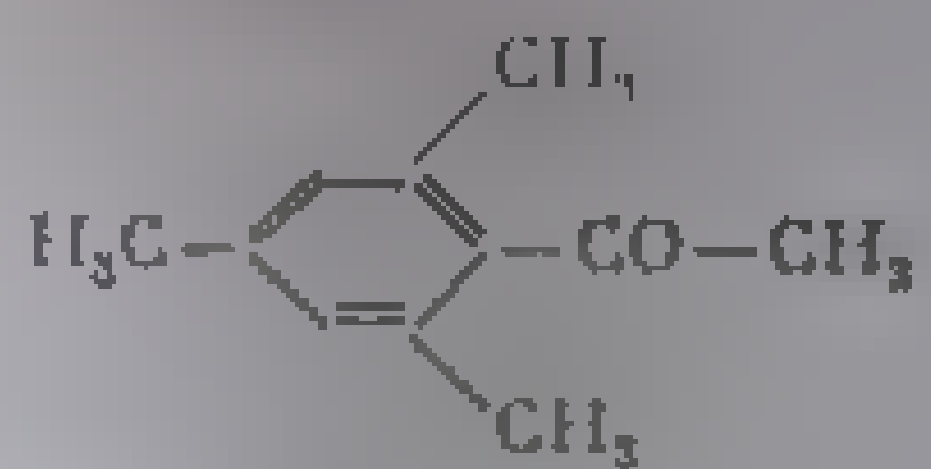
În acetofenonele substituie în poziția *orto*, în afară de efectul inductiv ( $\pm I$ ) și de conjugare ( $\pm E$ ), intervin și efectele sterice și de cîmp. Molecula poate exista într-o formă *s-trans* (350) și o formă *s-cis* (351) (v. și p. 411).



*o*-Metil- și 2,3,5,6-tetrametil-acetofenona au câte o singură absorbție la 1690, respectiv 1704  $\text{cm}^{-1}$ . În tetrametil-derivat se admite o deviere a grupei  $\text{CO}-\text{CH}_3$  de la coplanaritate, datorită repulsiei între grupele  $\text{CH}_3$  și acetil din poziția *orto* [12]. Frecvența și intensitatea absorbțiilor  $\nu\text{CO}$  la alchil-acetofenone [23] sînt redată în tabela III.145.

Tabela III.145

Frecvențe și intensități de absorbție  $\nu\text{CO}$  la alchil-acetofenone [23]

Compusul	$\nu\text{CO}$ $\text{cm}^{-1}$	Intensita- tea $\text{cm}^2/\text{mol}$	Compusul	$\nu\text{CO}$ $\text{cm}^{-1}$	Intensita- tea $\text{cm}^2/\text{mol}$
 $\text{CO}-\text{CH}_3$	1693	6,01	 $\text{CO}-\text{CH}_3$	1684	7,13
 $\text{CO}-\text{CH}_3$	1689	6,56	 $\text{CO}-\text{CH}_3$	1705	6,80

*o*-Clor- și *o*-brom-acetofenonele în soluție de  $\text{CCl}_4$  prezintă câte două absorbții, datorită faptului că rezultă ca rezultat al existenței unui echilibru între formele *s-cis* (351) și *s-trans* (350) [12]. Ramura cu frecvență mai înaltă a dubletului a fost atribuită izomerului *s-cis*, iar cea cu frecvență mai joasă, izomerului *s-trans*. La scăderea temperaturii crește intensitatea componentei cu frecvență înaltă, ceea ce corespunde, deci, izomerului termodinamic mai stabil (*s-cis*).



Spectrul *o*-fluor-acetofenonei prezintă o singură bandă la 1692  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzătoare componentului cu frecvență joasă (*s-trans*) a dubletului din *o*-clor- și brom-acetofenone. Din variațiile acestei frecvențe se constată că, pe măsură ce volumul atomului de halogen se mărește, conformația preponderentă devine *s-cis*; acest fapt a fost atribuit unui efect.

În *o*-aminoacetofenonă (352), legătura de hidrogen intramoleculară în conformația *s-cis* provoacă o scădere a frecvenței  $\nu\text{CO}$  la 1673  $\text{cm}^{-1}$  (v. s. C. cupluri chelatici ai hidroxi-cetonelor, v. p. 437).

c. **Diaril-cetone.** În diaril-cetone, prezența a două grupe aril face ca frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  să scadă la  $1664 \text{ cm}^{-1}$  (benzofenonă în  $\text{CCl}_4$ ) [18, 21, 22] (tabelul III-116). Că și în acetone, în substratul lichid, vibra-

October 11, 1966

1. reactiva v.l. în benzo fenone *para*-substituite . . .

R	R'	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{H}\alpha/\text{H}\beta}$ in eth
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1650	0.100
$\text{NH}_2$	H	1650	0.100
$\text{OCH}_3$	$\text{OCH}_3$	1650	0.100
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	1650	0.100
$\text{OCH}_2$	H	1650	0.100
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	1650	0.100
$\text{CH}_2$	H	1650	0.100
H	H	1650	0.100
Cl	H	1650	0.100
Br	H	1650	0.100
Cl	Cl	1650	0.100

<sup>1</sup> Duppé [43].

ția grupei carbonil. S-au stabilit relații între frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  și o serie de constante fizice, termodinamice și cinetice [22]. De exemplu, între constanta  $\sigma$ -Hammett și frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  din benzofenonele substituie în poziția *para* există o relație lineară (fig. III.86).

În fenil-cicloalchil-cetone, (de ex: în ciclo-butil-, ciclopentil- și ciclo-hexil-fenil-cetonă) frecvența  $\nu_{C=O}$  este de 1686–1687  $\text{cm}^{-1}$  [22]. Fenil-ciclopropil-cetona are frecvențe mai joase de 1677  $\text{cm}^{-1}$ , apropiate de aceea a fenil-cetonelor  $\alpha,\beta$ -nesaturate (în  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  la 1680  $\text{cm}^{-1}$ ). Înlocuirea grupei fenil cu stilil mărește frecvența cu aproximativ 5  $\text{cm}^{-1}$  [22].

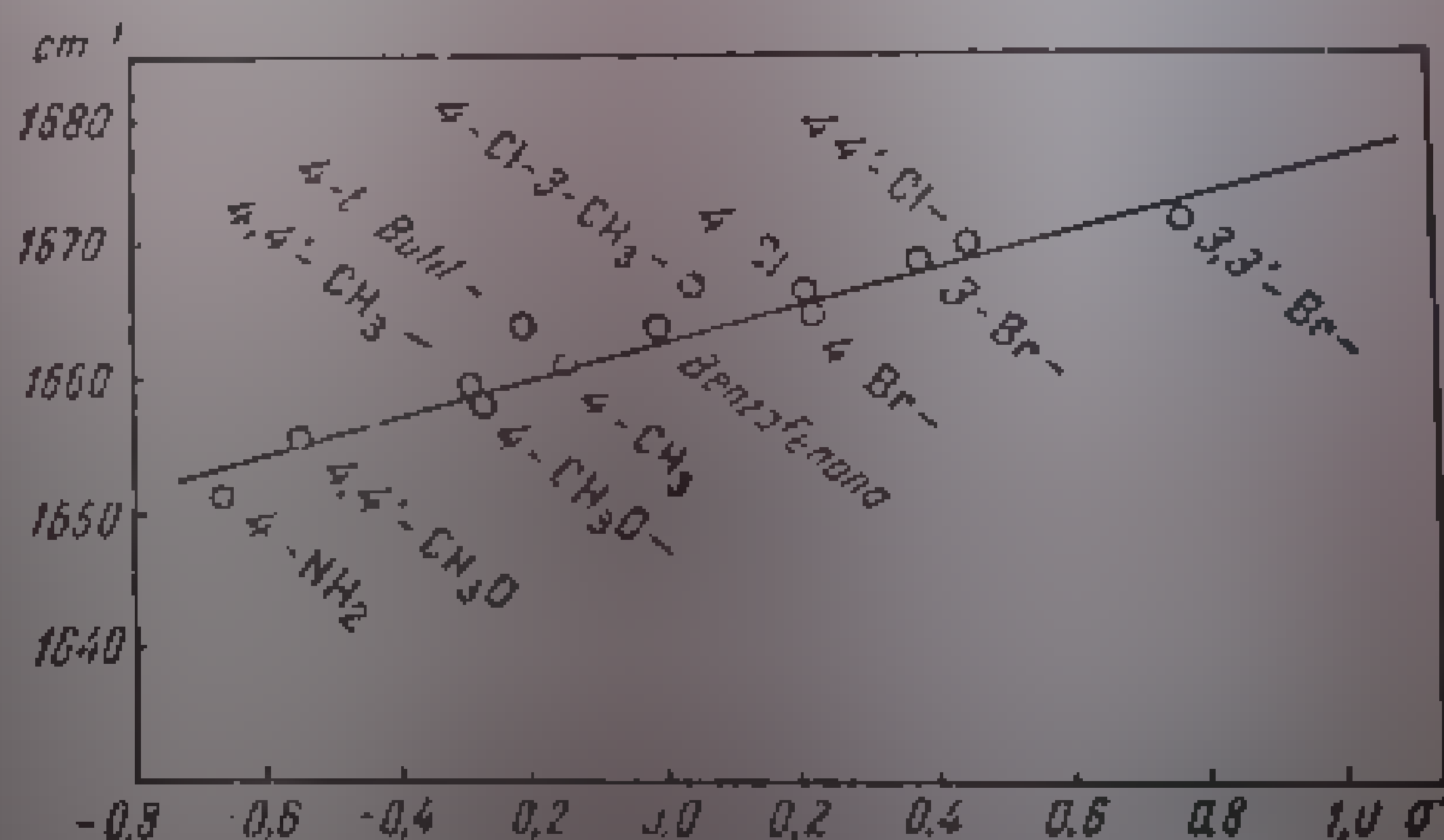


Fig. 11.80. Variation frequency  $\nu(\text{C})$  in lanette de con-  
stanta gallambell a benzofenone substituete.

## 1. Cetone mono- și policiclice

În cetonele *monociclice saturate*, frecvența  $\nu(\text{C=O})$  variază cu mărimea inelului cicloalcanic din care face parte grupa carbonil [16–18]. În seria cicloalcanonelor cu inel de trei pînă la opt atomi de carbon, frecvența scade în ordinea

$$C_3 > C_4 > C_5 > C_6 > C_7 \sim C_8$$

În tabela III.117 sînt redată frecvențele  $\nu(\text{C=O})$  pentru cetonele cu inel de 3–8 atomi, determinate în soluție de tetraclorură de carbon [19, 50].

Tabela III.117

Frecvența  $\nu(\text{C=O})$  în cetone ciclice (soluție 10% în  $\text{CCl}_4$ )

Cetona	$\nu(\text{C=O})$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ calculat	$\Delta$ , $\text{cm}^{-1}$
Ciclobutanona	1788	1791	82
Ciclopentanona	1716	1750	101
Ciclohexanona	1715	1717	116
Cicloheptanona	1703	1701	121
Ciclooctanona	1702	1701	133

Cetonele cu inel de șase atomi au frecvența apropiată de a cetoneilor saturate alifactice ( $1720 \text{ cm}^{-1}$  în acetona). Frecvența crește cu aproximativ  $40 \text{ cm}^{-1}$  la inelul de cinci atomi [51] și cu aproximativ  $60 \text{ cm}^{-1}$  la inelul de patru atomi. Pentru ciclopropanona (obținută din cetona și diazocetan) se atribuie o bandă la  $1825 \text{ cm}^{-1}$ , însă rezultatele sînt nesigure deoarece determinările au fost efectuate pe un produs brut [52, 52a].

Creșterea frecvenței  $\nu(\text{C=O})$ , pe măsură ce inelul cicloalcanic se micșorează, a fost atribuită modificării constante de influențare din inelele mici [53]. Cu cît mărimea inelului scade, contribuția în valență a atomilor bogate în componentă p, adică  $\text{C}_3$  și  $\text{C}_4$ , la caracterul covalent al legăturii este în componentă s. Aceasta corespunde unei constante de forță mai mari, ceea ce duce la creșterea frecvenței  $\nu(\text{C=O})$ .

S-au stabilit relații riguroase între frecvența legăturii carbonil și o serie de proprietăți fizico-chimice ale compunilor carbonilici. Astfel, variația frecvenței  $\nu(\text{C=O})$  în funcție de temperatură, presiune, concentrație și mărime a fost corelată cu deformarea inelului și cu variația unghiului  $\varphi$  la legăturile  $\text{C}=\text{O}$  și s-a stabilit următoarea formulă empirică [54]

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 1278 + 68 k \cos^2 \varphi$$

cu ajutorul căreia se poate determina (în grade) unghiul  $\varphi$  ( $\angle \text{C=O}$ ) în o serie de compuneri simple [17] ( $k$  este constanta de forță a legăturii  $\text{C}=\text{O}$  din  $\text{d}_1$  și  $\text{d}_2$  în funcție de compunere la  $10^{-10}$  dyne/cm, în consecință, în relația dată  $k = 10,2 - 0,5 (\text{C}=\text{O})$  din tabel III.118).

Valorile obținute pe această cale sînt redată în ultimele coloane ale tabelului III.117. Din cauza nepreciziei în  $k$ , valorile menționate au numai o importanță ocupativă, cînd  $\varphi$  este în jur de  $90^\circ$ . Rezultate foarte puțin diferite

au obținut și alți autori [49, 55]. Astfel, s-a putut stabili că unghiul  $\alpha$  dintre cicllobutanonă (v. fig. III.187), care presupune configur. neplanară a moleculei [56]. Frecvența  $\nu_{CO}$  la diluție în ciclohexan este de 1700  $cm^{-1}$  [57], în metanol este de 1705  $cm^{-1}$  [49, 55] și în  $CCl_4$  este de 1715  $cm^{-1}$  [58].

Deoarece frecvența legăturii C—O este sensibilă atât la efectele de rezonanță cât și la efectele inductive, propasut [56] a constatat că în  $CH_3COCH_3$  și  $CH_3COCH_2CH_3$  putările de aprindere a ciclului legăturii C—O [57]. Pe baza valorilor calculate ale lui  $k$  [54, 57] s-au stabilit efectele rezonante și inductive asupra frecvenței  $\nu_{CO}$  în compunândi acetonă și butan-2-ol din clase (v. tabela III.148).

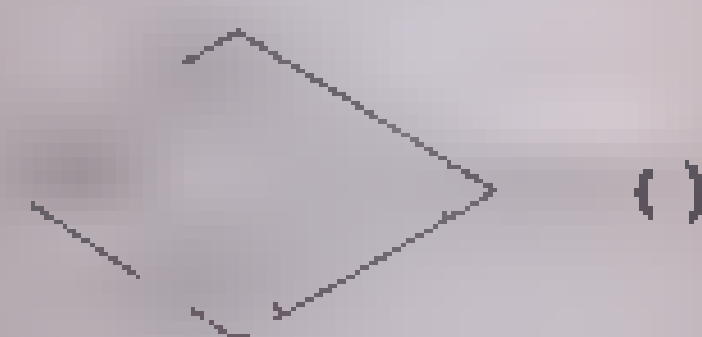


Fig. III.187. Cicllobutanonă  
moleculă de cicllobutanonă

După acest calcul, legătura C—O din cicllobutanonă are aproximativ aceeași constantă de forță ( $10,3 \cdot 10^5 dyn/cm$ ) ca și în celulele  $CH_3COCH_3$  și  $CH_3COCH_2CH_3$ , este atribuită de autori optului  $\alpha$  în moleculele  $CH_3COCH_3$  și  $CH_3COCH_2CH_3$  de legătură C—O ca legătură C—C adică este aceeași de natură atomică și are aceeași dispoziție geometrică în rețea cristalină ca și cuplaj între oscilații C—O și C—C învecinați.

Tabela III.148

Frecvențe $\nu_{CO}$ în cetone [57]			
Compus carbonilic	$k \cdot 10^{-5} dyn/cm$	$\nu_{CO} cm^{-1}$	Efect dominant
Cetone saturate	10,3—10,4	1700—1725	Efect de conjugare Efect inductiv Cuplaj vibrațional Cuplaj vibrațional + efect de conjugare + efect inductiv
Cetone nesaturate	9—9,8	1650—1700	
Cetone halogenate	10,3—10,9	1720—1765	
Ciclobutanonă	10,3	1775	
Camfonă	9,5—9,7	1660—1690	

În consecință, creșterea frecvenței  $\nu_{CO}$  din cicllobutanonă s-ar datorita unui efect mecanic și nu electronic [57, 58 a].

Ca și în cazul cetonilor aciclici, frecvența grupeii carbonil din cetonone este aproximativ aceeași în fază lichidă și în soluții de dizolvanți nepolari; în fază de vapori, frecvența  $\nu_{CO}$  crește cu 20—25  $cm^{-1}$ .

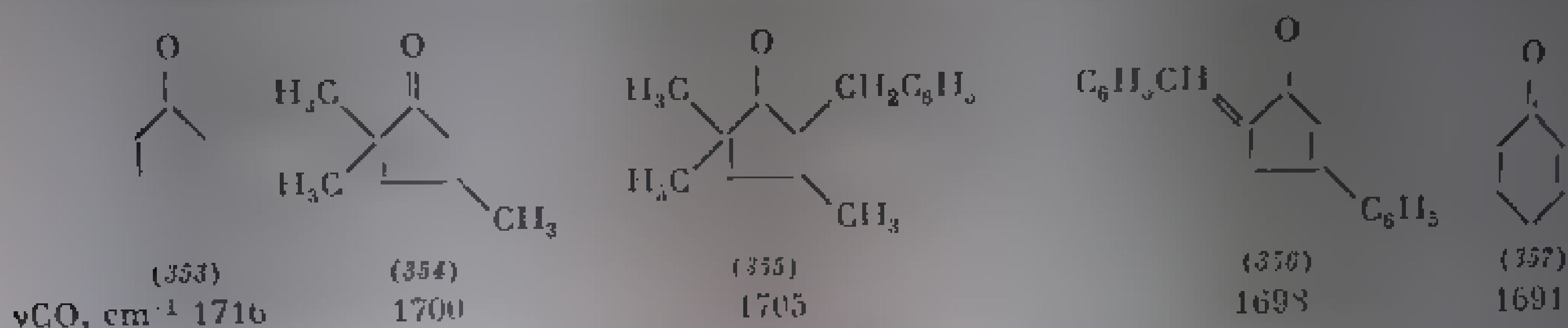
Ciclohexanona, în soluție de  $CCl_4$ , absoarbe la 1715  $cm^{-1}$ , iar în fază de vapori, la 1712  $cm^{-1}$  [18, 58]. La un număr mare de cetone cu mel de șase atomi, frecvența  $\nu_{CO}$ , determinată în soluție de  $CCl_4$ , este cuprinsă între 1710 și 1720  $cm^{-1}$  [46].

Ciclopentanona și cetonile cu mel de cinci atomi au frecvența cu 30—40  $cm^{-1}$  mai înaltă decât în moleculele acetonice (v. tabela III.147). În ciclopentanonă, frecvența  $\nu_{CO}$  este de 1746  $cm^{-1}$  în soluție și 1750  $cm^{-1}$  în stare lichidă [18, 58]. Banda grupeii carbonil din ciclopentanone este dedublă [59], cu cele două componente la 1730 și 1750  $cm^{-1}$  [60]. Această dedublare a fost explicată în mai multe moduri de diferiți autori [46, 59, 60]; ea se datorește, cu cea mai mare probabilitate, unei rezonanțe Fermi [59—61].

Cicloheptanona și ciclooctanona au frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  puțin mai joasă decât ciclohexanona [18, 58]; micșorarea frecvenței a fost atribuită unui efect de hibridizare [18].

La ridicarea temperaturii până la  $+85^\circ\text{C}$ , banda grupei carbonil din ciclooctanona ( $1689-1711\text{ cm}^{-1}$ ) prezintă un umăr la  $1730\text{ cm}^{-1}$ , care a fost atribuit apariției unui izomer conformațional [62].

În cetonile  $\alpha,\beta$ -nesaturate, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade cu aproximativ  $35-40\text{ cm}^{-1}$  față de compuși saturați corespunzători [16, 63, 64]. Ciclopentenona (353) absoarbe la  $1716\text{ cm}^{-1}$  [18]. În trimetil-derivații (354) și (355), frecvența scade la  $1700\text{ cm}^{-1}$  [65]. În benziliden-ciclopentenone (356), conjugarea carbonilului cu duble legături *endo*- și *exo*-ciclice provoacă scăderea frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  la  $1698\text{ cm}^{-1}$ .




Același efect se observă și la ciclohexenone  $\alpha,\beta$ -nesaturate care absorb între  $1664$  și  $1691\text{ cm}^{-1}$  [66]. Ciclohexenona (357) cu conformație *s-cis* absoarbe la  $1691\text{ cm}^{-1}$ , iar *trans*-2-cicloheptenona și 2-ciclooctenona, la  $1712\text{ cm}^{-1}$  [66a]. Ciclopropenona tensionată absoarbe la  $1855\text{ cm}^{-1}$  [66 b]. În compuși substituiți cu grupe  $\text{CH}_3$ , frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade pînă la limita inferioară a intervalului (cîțiva reprezentanți au fost redați în tabela III.138 și au fost discutați cu cetonile  $\alpha,\beta$ -nesaturate aciclice).

În benzociclanone, frecvența grupei carbonil variază cu mărimea inelului cicloalcanic [64]. Scăderea frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  la trecerea de la  $\alpha$ -indanonă la  $\alpha$ -cicloheptanonă și  $\alpha$ -ciclooctanonă, a fost observată încă de mult [64, 67]. Pentru seria de benzociclanone cu formula generală (358) în care  $n=2\cdots 9$ , frecvențele  $\nu_{\text{CO}}$  sînt redată în tabela III.149.

Tabela III.149

Frecvențe  $\nu_{\text{CO}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în benzociclanone și ciclanone<sup>1</sup>

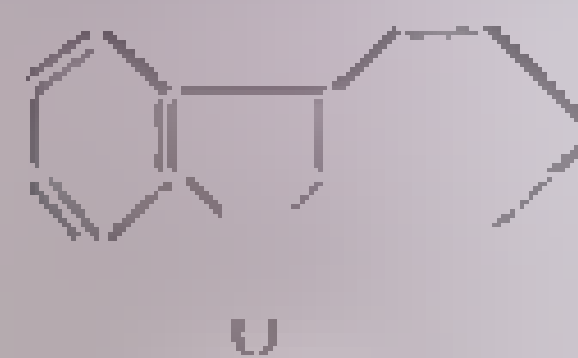
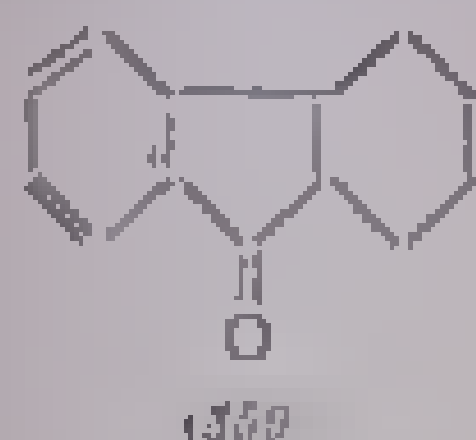
Benzociclanone	n	Numărul de atomi din inel	Frecvențe $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Ciclanonă
			$\nu_{\text{exp}}$	$\nu_{\text{calc}}$	
	2	5	1685	1718	1751
	3	6	1681	1682	1715
	4	7	1670	1671	1701
	5	8	1665	1669	1702
	9	12	1683	—	—

<sup>1</sup> Lichid

<sup>2</sup> Valori obținute scăzând, pe data efectat, cu  $10$  și  $13\text{ cm}^{-1}$ , din valorile corespunzătoare în ciclanonă.

Conjugarea cu inelul benzenic scade frecvența sa aproximativ  $33\text{ cm}^{-1}$ . Variația frecvenței se atribuie efectului de hibridizare [8].

Pentru cetonone mai complexe, de tipul (359) și (360), în care inelul de cinci atomi este condensat cu un inel de șase (1 și 2), frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade de  $1715\text{ cm}^{-1}$ , iar la compusul (360), care are de șase atomi în inel, scade la  $1706\text{ cm}^{-1}$  [69].



## 5. Cetone biciclice și policiclice cu punte

a. **Vibrația  $\nu_{\text{CO}}$ .** Ca și în cazul cetonelor monociclice, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  din cetonele bi- și policiclice este deosebită de cea din cetonele monociclice [17, 18]. În sisteme nețensionate, valoarea frecvenței este puțin mai mică decât de aceea din cetona monociclică cu inelul corespunzător. În sistemele tensionate, frecvența crește și variază în funcție de poziția pe care o are în gruparea carbonil. Cele mai înalte valori  $\nu_{\text{CO}}$  ( $1770 - 1780\text{ cm}^{-1}$ ) se întâlnesc la compuşii bi- și tricyclici cu punte de tipul bicicloheptan-7-onei (v. tabela III.150) [70, 76]. Aceste frecvențe crescute, comparabile cu cele găsite în cazul inelelor de patru atomi, sînt datorite probabil modificărilor de hibridizare impuse de tensiunea creată în inel.

În tabela III.150 sînt redată frecvențele  $\nu_{\text{CO}}$  caracteristice ale unor sisteme bi- și tricyclice.

Frecvența grupei carbonil din aceste sisteme a servit la aprecierea dezechilibrului unghiurilor dintre valențe și deci la stabilirea geometriei moleculare [17, 63]. În compusul (373), frecvența scăzută corespunde unei grupe carbonil conjugate cu inelul aromatic înverinat. Frecvența grupei C=O din puntea tricyclo-[2,2,2,0<sup>2,6</sup>]-octan-3-onei (374) se datorește conjugării cu inelul ciclopropanic [76].

b. **Vibrații C—H.** Vibrațiile grupei  $\text{CH}_2$  din vecinătatea grupei carbonil pot fi deosebite de ale celorlalte grupe metilen din inel.

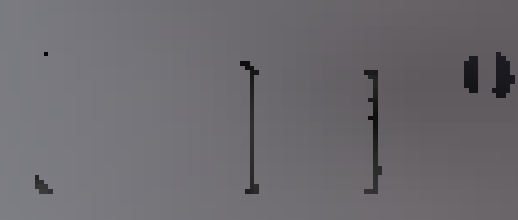
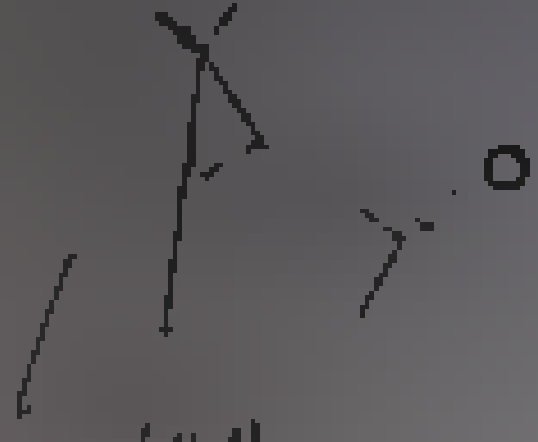
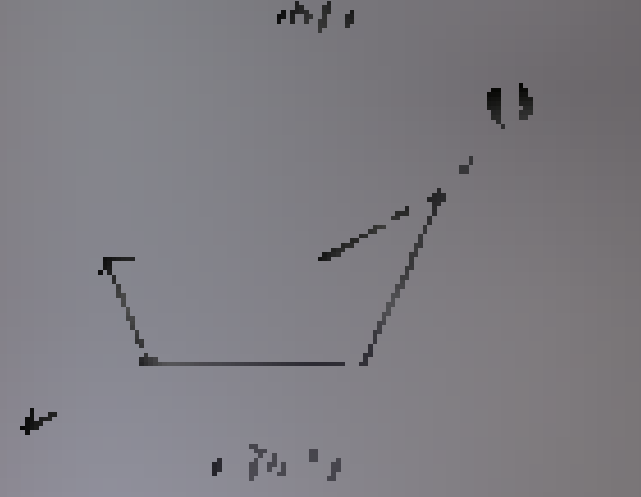
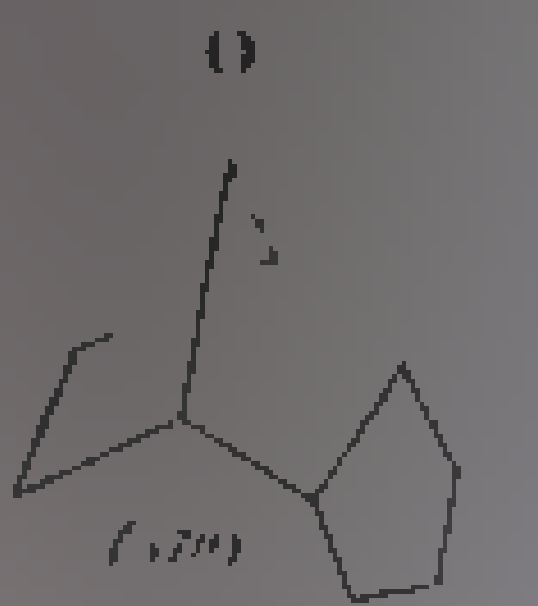

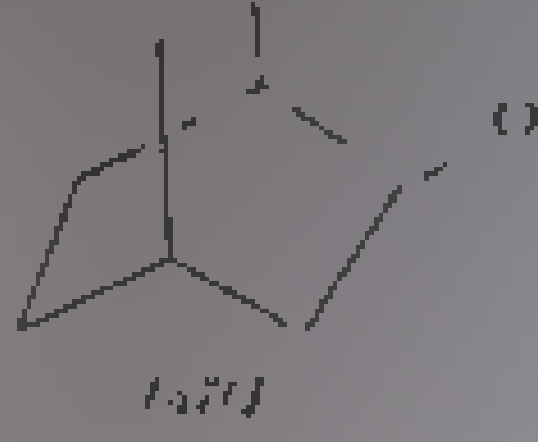
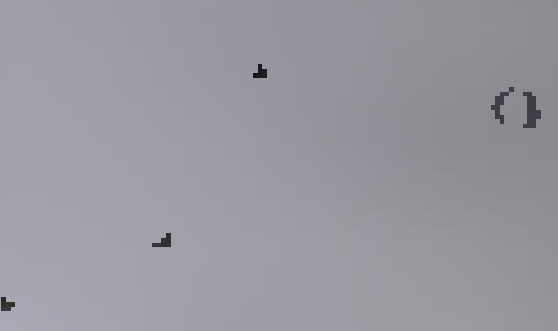


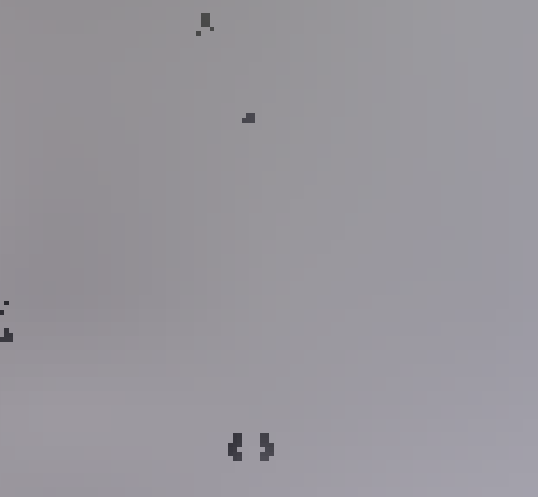

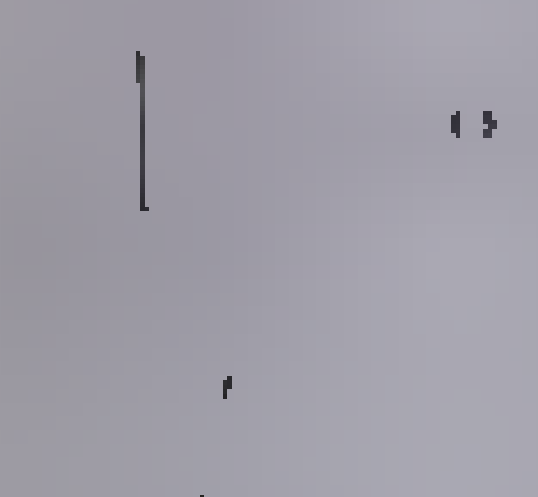
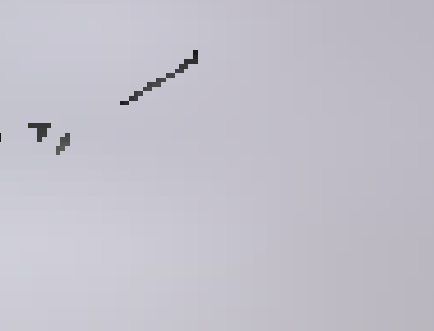


În seria cetononelor cu 6—14 atomi de carbon [77], vibrațiile  $\nu_{\text{CH}_2}$  ale grupelor metilen din pozițiile învecinate cu grupa carbonil au frecvențe mai înalte. Absorbția  $\nu_{\text{CH}_2}$  sim are loc la  $2860 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ , iar banda vibrației  $\nu_{\text{CH}_2}$  asim apare la  $2930 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ . Face excepție ciclohexanonă, cu absorbțiile de  $2885$ , respectiv  $2965\text{ cm}^{-1}$ . Prin deuterare s-a stabilit că la cicloheptanonă și la ciclohexanonă banda  $\nu_{\text{CH}_2}$  asim este deplasată cu  $25\text{ cm}^{-1}$  spre frecvențe mai înalte decât banda celorlalte grupe  $\text{CH}_2$  din inel; frecvența  $\nu_{\text{CH}_2}$  sim se deplasează și mai mult, și anume cu  $40\text{ cm}^{-1}$  [77].

Vibrațiile de deformare  $\delta_{\text{CH}_2}$  (orfecare) ale aceluiași grupe metilen se micșorează într-atît, încît pot fi deosebite cu ușurință de deformările celorlalte grupe  $\text{CH}_2$  din inel; o dată cu această deplasare are loc și o intensificare considerabilă a benzii. Absorbțiile grupelor  $\alpha\text{-CH}_2$  apar la  $1403 - 1435\text{ cm}^{-1}$  față de absorbțiile de la  $1452 - 1460\text{ cm}^{-1}$  ale grupelor metilen normale din inel.



1964 III 12

Frecvențe  $\nu_{CO}$  în sisteme hibride polietere

Compusul	Numărul atomilor din ciclu	$\nu_{CO}$ $cm^{-1}$	Bibliografie	Compusul	Numărul atomilor din ciclu	$\nu_{CO}$ $cm^{-1}$	Bibliografie
	5	1780	[71]		5	1764	[55]
	5	1739	[72]		5	1770	[55]
	5	1751	[47]		6	1757	[50]
	5	1736 1724	[73]		5	1750	[74]
	5	1756	[46]		6	1700	[75]
	5	1750	[76]		6	1755	[76]
	5	1758	[77]		6	1755	[76]
	5	1768	[78]				

În tabela III 151 sînt relate absorbțiile din regiunea  $1400-1100\text{ cm}^{-1}$  la ciclanone cu inel de 4—17 atomi de carbon.

Ca și în hidrocarburile ciclice, în ciclanone numărul surselor de vibrații  $\delta\text{CH}_2$ , variază cu numărul de atomi de carbon din inel, așa cum este arătat în tabelul [87] (v. cicloalcani). Benzile de la  $1400-1110\text{ cm}^{-1}$  sînt atribuite grupelor metilen active din poziția  $\alpha$ .

Tabel III 151

Frecvențe  $\delta\text{CH}_2$  în ciclanone

Ciclanona	$\text{CH}_2$ $\text{cm}^{-1}$		$\alpha,\beta\text{CH}$ $\text{cm}^{-1}$
Ciclobutanonă	1456		1410
Ciclopentanonă	1460	1449	1410
Ciclohexanonă	1441	1423	
Cicloheptanonă	1448	1439	1406
Ciclooctanonă	1463	1441	1401
Ciclononanonă	1466	1442	1436
Ciclododecanonă	1469	1451	1410 1444
Ciclododecanonă	1465	1453	1411 1441
Ciclotetradecanonă	1457	1437	1407
Ciclohexadecanonă	1450	1434	1402
Cicloheptadecanonă	1450	1438	1400
Ciclodecandionă-1,6	1412		1418 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> După [56].

<sup>2</sup> După [79].

## 6. Chinone

Chinonele reprezintă un caz special de cetonă  $\alpha,\beta$  nesaturate. Frecvențele caracteristice ale acestei clase aparțin grupelor  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{C}=\text{C}$  și sînt cuprinse între  $1587$  și  $1695\text{ cm}^{-1}$ . Banda cu frecvență mai înaltă și mai intensă a fost atribuită vibrației grupei carbonil.

a. **Vibrații  $\nu\text{C}=\text{O}$ .** *p*-Chinonele, care au cele două grupe carbonil în același inel (de ex. *p*-benzochinonele), absorb între  $1660$  și  $1680\text{ cm}^{-1}$  [80—82, 82 a]. În sisteme chinonice mai extinse (de ex. în *amfi*-chinone sau chinone policiclice), frecvența  $\nu\text{CO}$  scade între  $1635$  și  $1655\text{ cm}^{-1}$  [83—85].

O frecvență excepțional de scăzută ( $1626\text{ cm}^{-1}$ ) se întâlnește la 1,1'-difenoquinonă [83].

Banda grupei carbonil din unele chinone este scindată în două componente; originea acestui dublet a fost interpretată în diferite moduri [86], și anume prin cuplaj vibrațional (analogie cu peroxizi și anhidridele) [87], efect vibrațional intramolecular [88] și separarea frecvențelor neperturbate ale vibrațiilor de valență  $\nu\text{CO}$  datorită unor efecte sterice sau electronice [82, 89].

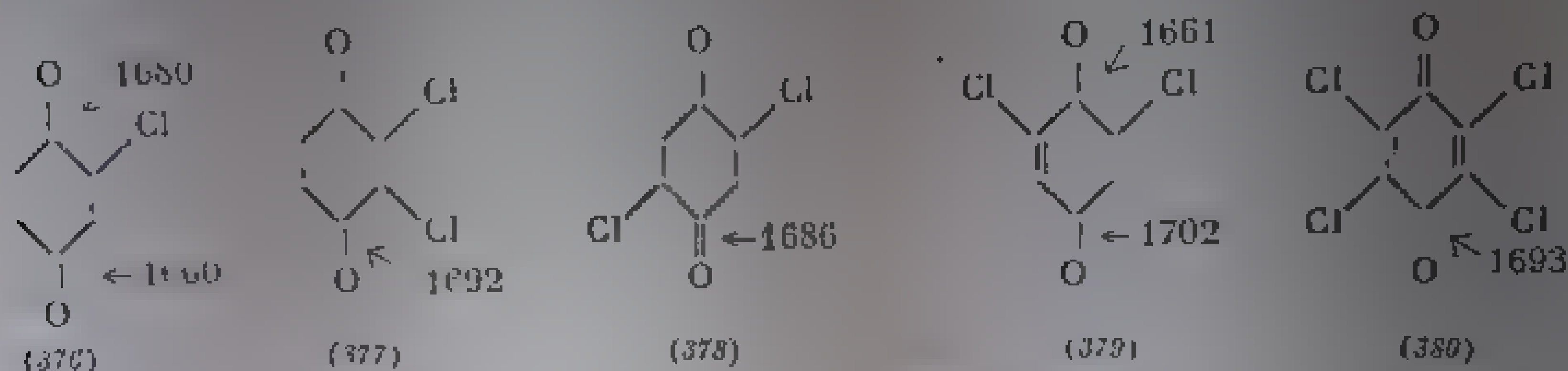
Benzoquinona, căreia, în lucrări mai vechi, i s-a atribuit o singură bandă, prezintă în realitate un dublet a cărui neobservare s-a datorat condițiilor experimentale, inadecvate.

Frecvența, intensitatea și scindarea benzii  $\nu\text{CO}$  din *p*-benzochinone substituie sînt influențate de caracterul, de poziția și de numărul substituenților din moleculă.

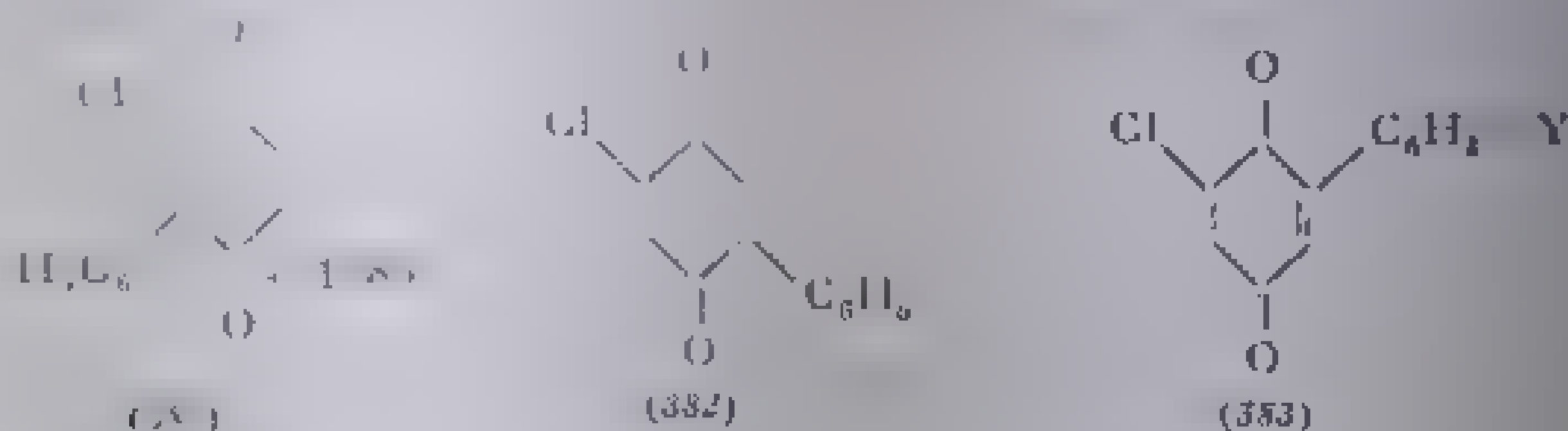
Grupele cu efect  $+I$ , respingătoare de electroni (grupele alchil), sau grupe cu efect  $-I$  dar cu efect  $+E$ , donor de electroni (metoxil, hidroxil) măsoară

frecvența grupeii carbonil; efectul se accentuează cu cât numărul de substituenți de acest tip este mai mare. Efectul cel mai puternic îl exercită grupa hidroxil [80, 81]. Substituenții electronegativi atrăgători de electroni, cu efect  $-I$ ,  $+E$ , provoacă o deplasare a benzii spre frecvențe mai înalte [80]; în acest caz, deplasarea depinde, de asemenea, de gradul de substituție [90, 91].

La introducerea unui atom de clor (cu efect  $-I$  puternic și cu efect  $+E$ ) în *p*-benzochinonă (376) apar două benzi  $\nu\text{CO}$ : are loc scindarea pronunțată a benzii  $\nu\text{CO}$  [80, 82]. Intensitatea relativă a celor două absorbții depinde de polaritatea dizolvantului [89]. Distanța  $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$  între cele două benzi este de  $20\text{ cm}^{-1}$ . În 2-clor-chinonă, cele două absorbții au frecvența de  $1680$  și  $1660\text{ cm}^{-1}$ ; banda cu frecvența mai înaltă s-a atribuit grupeii carbonil din vecinătatea atomului de halogen, perturbată printr-un efect de câmp ca în halogeno-cetone (v. acolo). Cea de-a doua bandă corespunde celeilalte grupe carbonil, învecinată cu un atom de hidrogen.



În favoarea acestei interpretări pledează faptul că la 2,3-diclor-chinonă (377) și 2,5-diclor-chinonă (378) apare câte o singură bandă la  $1692$  respectiv  $1686\text{ cm}^{-1}$ , iar la 2,6-diclor-chinonă (379) apar două benzi, la  $1702$  și  $1661\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu=41\text{ cm}^{-1}$ ). Cloranilul (380), cu atomi de clor în pozițiile 2,3,5,6, are o singură bandă la  $1693\text{ cm}^{-1}$ . Aceleași efecte au loc și la bromchinonele respective. Face excepție monobrom-benzochinona, care absoarbe numai la  $1682\text{ cm}^{-1}$  [82]. Fenomenul poate fi atribuit fie mășorării efectului de câmp, fie celui de  $-I$ ,  $+E$ , în mare măsură, ca o apropiere a celor două benzi, care ar putea ele să nu poată fi separate (mai ales că 2,6-dibrom-chinona are benzi la  $1702$  și  $1663\text{ cm}^{-1}$ , cu  $\Delta\nu$  de  $10\text{ cm}^{-1}$ ) [82]. Substituenții în pozițiile 2 și 6 nu modifică frecvența grupeii carbonil. Astfel 2-fenil-*p*-benzochinona prezintă o bandă la  $1671\text{ cm}^{-1}$  cu o inflexiune la  $1663\text{ cm}^{-1}$ . În fenil-clor-*p*-benzochinone, deplasările sunt în direcția inversă a celor doi substituenți. Compuși disubstituiți în pozițiile 2,3 (381) sau 2,5 (382) au o singură bandă  $\nu\text{C=O}$ . Compuși disubstituiți în pozițiile 2,6 (383), în care substituenții sînt învecinați cu o singură grupă carbonil, au două benzi [82].



În compușii de tipul (381) și (382) se admite că efectul antagonist al celor doi substituenți duce la o mășorare a separării celor două benzi, astfel încît acestea se suprapun, în spectru apare o singură absorbție la  $1683\text{ cm}^{-1}$ . În compușii cu formula generală (383), frecvența și distanța între cele două componente ale dubletului sînt influențate și de substituenții din poziția para a inelului benzenic (tabela III, 152).

În 2,6-diclor-5-*p*-nitrofenil-*p*-benzochinonă, scindarea este de  $35\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$  la  $1698$  și  $1663\text{ cm}^{-1}$ ).

Izomerii halogeno-aril-*p*-benzochinonei substituiți în pozițiile 2,5 au frecvența  $\nu\text{CO}$  cu  $5\text{--}9\text{ cm}^{-1}$  mai scăzută ( $1674\text{ cm}^{-1}$ ) decît izomerii 2,3-disubstituiți ( $1683\text{ cm}^{-1}$ ), fapt care poate servi la identificarea modului de substituție.

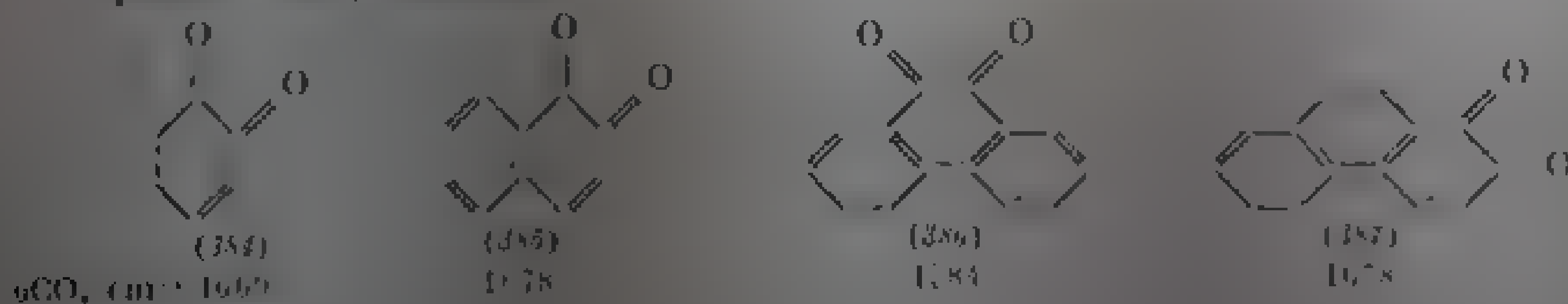
În seria naftalinei, 1,4-naftochinona are  $\nu\text{CO}$  de  $1675\text{ cm}^{-1}$ , iar în seria antracenului, 9,10-antrachinona absoarbe la  $1678\text{ cm}^{-1}$  [84].

**b. Alte vibrații în chinone.** Vibrațiile C—H de deformare, în afara planului la *p*-benzochinone, au următoarele frecvențe, în funcție de modul de substituție:

<i>p</i> -benzochinone	monosubstituite	825	865 $\text{cm}^{-1}$ și 901—916 $\text{cm}^{-1}$
—	2,3-disubstituite	841	846 $\text{cm}^{-1}$
—	2,5- și 2,6-disubstituite	897	920 $\text{cm}^{-1}$

**c. Vibrații  $\nu\text{C}=\text{C}$ .** Frecvența vibrației  $\nu\text{C}=\text{C}$  de schelet este de circa  $1600\text{ cm}^{-1}$ . În compușii substituiți, intensitatea absorbției este puternic influențată de caracterul substituentului. La metoxi chinone, intensitatea benzii este mai mare decît la metil- sau hidroxichinonele corespunzătoare [81, 82].

*o*-Chinonele au frecvențe între  $1669$  și  $1684\text{ cm}^{-1}$  [81] și nu se pot deosebi în spectru de *p*-chinone [92]:

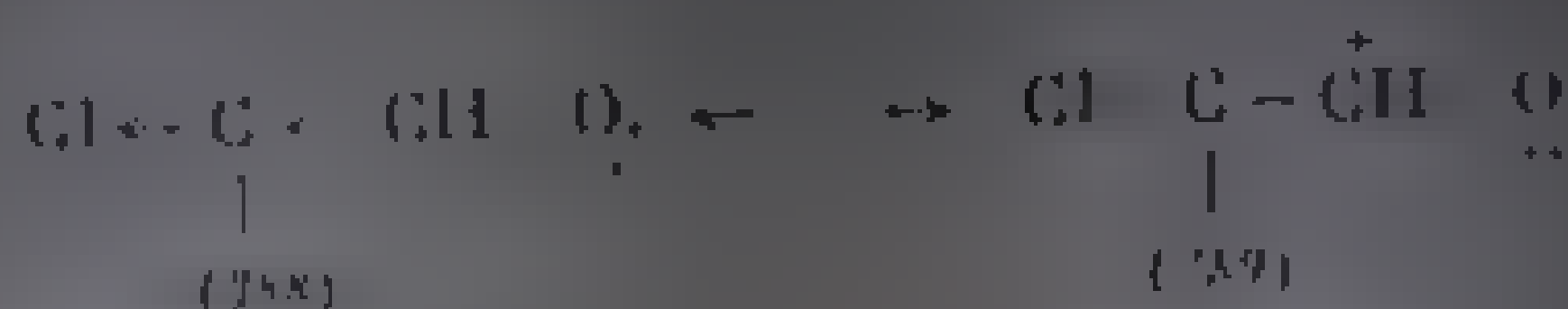


## c. COMBINAȚII CU ALTE FUNCȚIUNI ALATATE

### 1. Aldehide $\alpha$ -halogenate

Aldehidele  $\alpha$ -halogenate au fost mai puțin studiate decît  $\alpha$ -halogeno-cetonele. Atomul de halogen electronegativ exercită, prin efectul  $-I$ , o atracție a electronilor legăturii C—O, măsorînd polaritatea acestora; contribuția

unei structuri (388) este mai mare și ordinul legăturii crește față de aldehidele nesubstituite; frecvența grupei carbonil crește cu aproximativ  $10-15\text{ cm}^{-1}$ .



Monoclor-acetaldehida  $\text{CH}_2\text{ClCHO}$  are o absorbție  $\nu\text{C=O}$  la  $1752\text{ cm}^{-1}$  în stare de vapori, la  $1758\text{ cm}^{-1}$  în soluție de tetraclorură de carbon sau la  $1758\text{ cm}^{-1}$  în soluție de acetonitril [93]. Prin mărirea numărului de atomi de halogen din poziția  $\alpha$  față de grupa aldehidică, frecvența crește mai mult. Astfel, triclor-acetaldehida  $\text{Cl}_3\text{CCHO}$ , în stare de vapori, absoarbe la  $1778\text{ cm}^{-1}$ , având o deplasare de  $+26\text{ cm}^{-1}$  față de monoclor-acetaldehidă; în soluție de  $\text{CCl}_4$  frecvența este de  $1768\text{ cm}^{-1}$ .

Prezența în spectrele halogeno-acetaldehidelor a unei singure benzi de absorbție, atât în stare de vapori cât și în fază lichidă sau în soluție, sugerează ipoteza că aceste molecule adoptă o singură conformație. Spectrul infraroșu al monoclor-acetaldehidelor arată că din cele două conformații posibile cu atomul



de clor și oxigen *anti* întrecut (390) sau *sin* eclipsat (391) (*cis*), prima este favorizată. În conformația (391), în care atomul de oxigen este învecinat (eclipsat) cu atomul de clor, frecvența  $\nu\text{C=O}$  ar trebui să fie simțitor mărită din cauza repulsiei electrostatice dintre atomii de clor și oxigen. Se admite, deci, că molecula adoptă o conformație în care atomul de oxigen și cel de clor sînt în pozițiile cele mai îndepărtate (*anti*) (390) [93, 94].

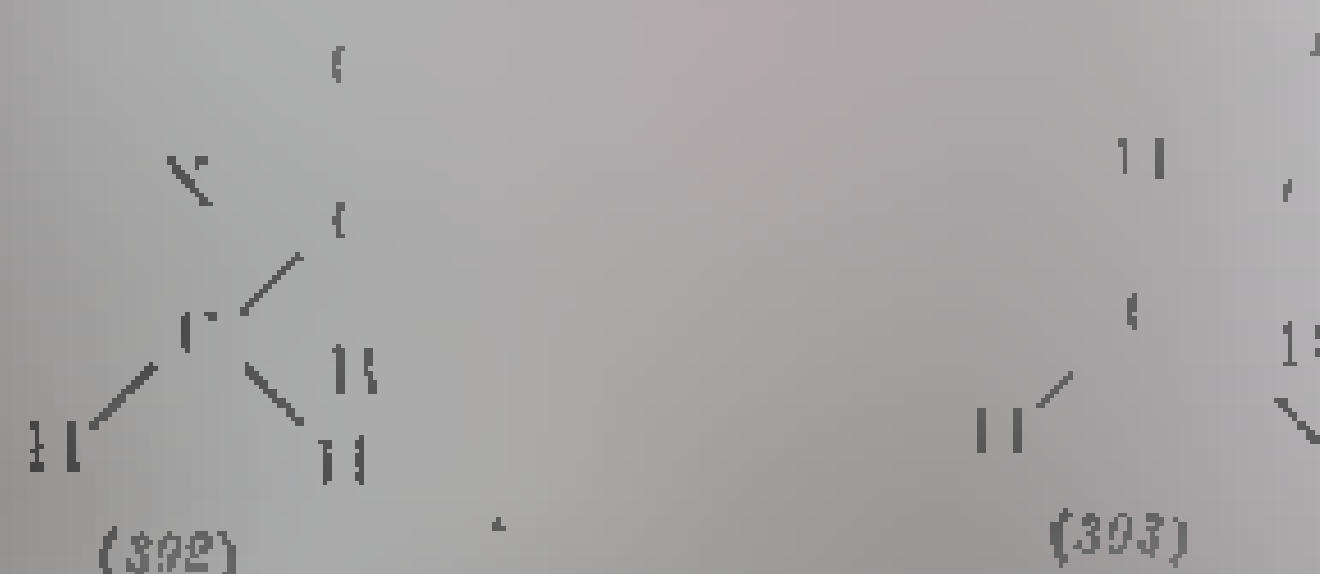
## 2. Cetone $\alpha$ -halogenate

În cetonele  $\alpha$ -halogenate, frecvența grupei carbonil crește față de cetona ahalogenată cu o valoare de  $+90\text{ cm}^{-1}$  la  $\text{Cl}$ - și  $\text{Br}$ -cetone și cu aproximativ  $10\text{ cm}^{-1}$  la  $\text{I}$ -cetone [96, 109, 110]. Atomi de halogen, puternic electronegativi, influențează repartiția electronică din grupa  $\text{C=O}$  atât prin efectul  $-I$  transmis prin catenă, cât și prin efectul de câmp (efect electrostatic transmis prin spațiu) care, în acest caz, are o importanță deosebită. Geometria moleculelor  $\alpha$ -halogenate este influențată de prezența diferenței de frecvență între izomerii conformaționali, în funcție de poziția relativă a celor două grupe funcționale.

Primele observații în legătură cu dependența frecvenței  $\nu\text{C=O}$  de poziția, caracterul, de numărul și de mărime relativă a atomilor de halogen față de grupul carbonil sînt datorate la compuşii cetonici rigide din clasa ceto-steroidilor [96, 110]. Astfel, la o serie de 2-brom- sau 4-brom-3-cetosteroidilor s-a observat o deplasare de aproximativ  $20\text{ cm}^{-1}$  a frecvenței  $\nu\text{C=O}$  ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) față de ceto-steroidii nehalogenați, corespunzător ( $1715-1719\text{ cm}^{-1}$ ). S-a constatat

de asemenea că, în cazul existenței a doi atomi de brom învecinați cu grupa carbonil,  $\text{CHBr}-\text{CO}-\text{CHBr}$ , depășirea  $\nu_{\text{CO}}$  este posibilă, ca exemplu 2,4-dibrom-3-cetosterolii absorb la  $1760 \text{ cm}^{-1}$ . Dacă cei doi atomi de brom se află la același atom de carbon,  $\text{CO}-\text{CBr}_2$ , influențat nu mai este aditiv; 2-brom-cetosterolii și 3,2-dibrom-cetosterolii au aceeași frecvență  $\nu_{\text{CO}}$  ( $1735-1739 \text{ cm}^{-1}$ ). Această comportare se datorează influenței diferite pe care o exercită atomul de halogen din poziția axială și din poziția ecuatorială a inelului ciclohexanonie asupra grupului carbonil (v. Halogenocetone).

Dintr-o cercetare mai atentă a  $\alpha$ -halogeno-cetonei s-a constatat că frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  depinde de conformația moleculei. În cazul  $\alpha$ -halogeno-cetonei de tipul  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{X}$ , atomul de halogen din grupa carbonil pot fi apropiați în spațiu, într-o conformație sin eclipsată (*cis*) (392) sau în poziția relativă cea mai îndepărtată posibilă (393), anti intercalată.



Factorii care determină stabilitatea unuia sau a celuilalt izomer de conformație, în anumite condiții, sînt: repulsia electrostatică dintre atomii de clor și oxigen (ambii electronegativi) și repulsia sterică dintre atomul de clor și radicalul R legat de grupa carbonil. După cum predomină primul sau cel de al doilea efect, molecula va adopta conformația (393) sau conformația (392), mai polară. În conformația (392), atomul de halogen, apropiat de atomul de oxigen, provoacă mărirea ordinului legăturii  $\text{C}-\text{O}$  printr-un efect dipolar de cîmp; în același sens acționează și efectul  $-I$ . În conformația (393), cele două efecte acționează din sens opus asupra legăturii  $\text{C}-\text{O}$ , compensîndu-se în mare măsură. În spectrul infraroșu, frecvența grupei carbonil va fi mai înaltă în conformația (392) și va rămîne practic neschimbată față de cetona substituită, în conformația (393).

Pe baza acestor criterii s-a identificat conformațiile stabile ale unui număr mare de cetone acetice în diferite stări de agregare. De aici s-a putut aprecia rolul factorilor care determină stabilitatea izomerilor conformaționali. De exemplu, în *o*-clor-acetofenona [97] în stare cristalină, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  crește cu  $20 \text{ cm}^{-1}$  ( $1702 \text{ cm}^{-1}$ ) față de acetofenonă ( $1682 \text{ cm}^{-1}$ ) (tabela III.153).

Tabela III.153

Frecvențe  $\nu_{\text{CO}}$  în *o*-clor-acetofenone [98]

Cetona	$\nu_{\text{C}=\text{O}}, \text{cm}^{-1}$				
	Vapori	Lichid	Solid	Soluție în $\text{CCl}_4$	Soluție în $\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	1700	1687	1682	1682	1688
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1700	1693, 1709	1702	1696, 1715	1696, 1719
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CHCl}_2$	1707, 1721	1690, 1707	1709	1692, 1716	1695, 1713
<i>p</i> -Cl- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1700	1695, 1707	1708	1698, 1715	1695, 1711



În stare lichidă sau în soluție apare un dublet atribuit prezenței a doi izomeri conformaționali (394) și (395); în stare de vapori apare o singură absorbție la o frecvență egală cu cea din acetofenonă.



Conform celor arătate, banda  $\nu\text{CO}$  cu frecvența mai înaltă ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ), a stării cristaline, poate fi atribuită conformației mai stabile (395); ea corespunde frecvenței de la  $1682\text{ cm}^{-1}$  din acetofenonă. În fază de vapori devine stabilă conformația (394) (*anti* intercalată) care absoarbe la  $1709\text{ cm}^{-1}$ . Banda de frecvență joasă, în stare lichidă sau din soluție ( $1683\text{ cm}^{-1}$ ), corespunde deci conformației (394), iar cea de-a doua, conformației (395). Dieloi-acetofenona are și în fază de vapori două absorbții  $\nu\text{CO}$  la,  $1707$  și  $1729\text{ cm}^{-1}$ . Rezultă că introducerea celui de-al doilea atom de halogen contribuie la stabilizarea unei forme mai polare, cu frecvența mai înaltă ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ).

În tabela III.151 se prezintă frecvențele  $\nu\text{CO}$  ale citorva  $\alpha$ -cloracetone cu grade diferite de clorurare [98]. Din tabelă rezultă că în soluție apar cel puțin două benzi  $\nu\text{CO}$  datorite izomerilor de conformație prezenți. În faza de vapori apare un singur izomer de conformație (cu excepția dieloi-acetonei asimetrice).

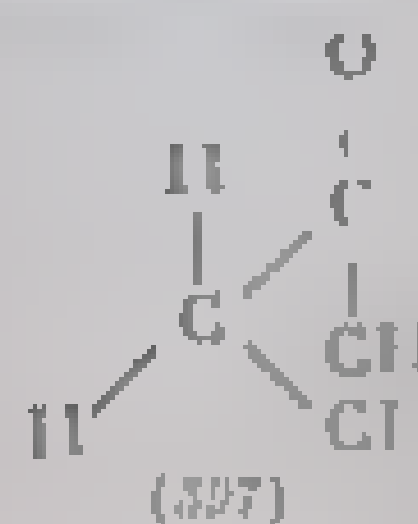
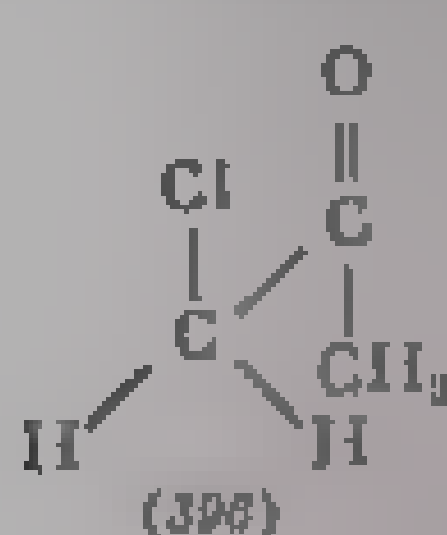
Tabela III.151

Clorura	Frecvențe $\nu\text{CO}$ în $\alpha$ -cloracetone				
	$\nu, \text{cm}^{-1}$				
	Vapori	Lichid	Solid	Soluție în $\text{CCl}_4$	Soluție în $\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$	1713	1725, 1713	1728, 1712 <sup>1</sup>	1719	1715
$\text{CH}_3\text{—CO—CHCl}_2$	1722, 1756	1740	1732	1726, 1752	1725, 1744
$\text{CH}_3\text{—CO—CCl}_3$		1725, 1745	1715	1721, 1743	1716, 1745
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Br}$		1725, 1745	1739, 1770	1765, 1774	1758, 1772
$\text{CH}_3\text{—CO—CHBr}_2$		1725, 1745	1715, 1757, 1770	1751, 1780	1751, 1780
$\text{CH}_3\text{—CO—CCl}_2\text{Br}$		1725, 1745	1715	1744	1744
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{I}$		1725, 1745	1715	1715, 1745	1710, 1745
$\text{CH}_3\text{—CO—CHI}_2$		1725, 1745	1715	1715, 1745	1710, 1745

În cazul monocloracetonei, s-a arătat, prin măsurări de dipolmoment sau prin metode spectroscopice, că forma stabilă în stare lichidă și solidă este forma mai polară (396) (cu atomii de Cl și O în *cis*), conformația (397) (*anti* intercalată) este favorizată în faza de vapori.

În interpretarea datelor dinvechi [99] a câmpului din lichid, banda cu frecvența mai joasă ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) s-a atribuit conformației (397) (*anti*), iar cea cu frecvența mai joasă ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ), conformației mai polare (396). Acestă

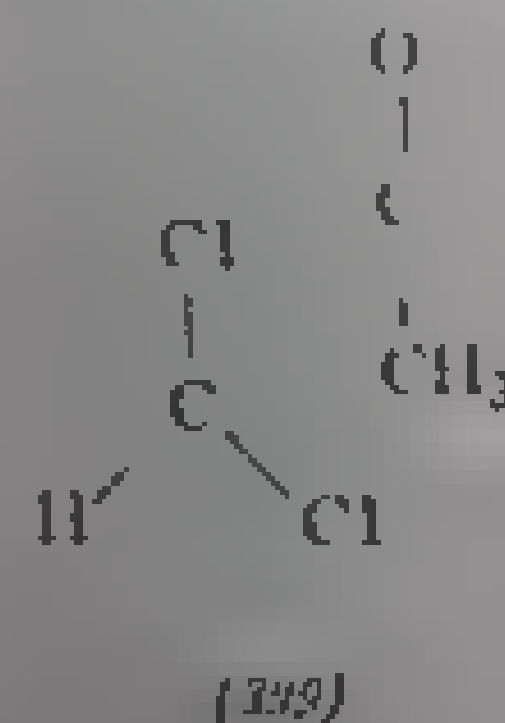
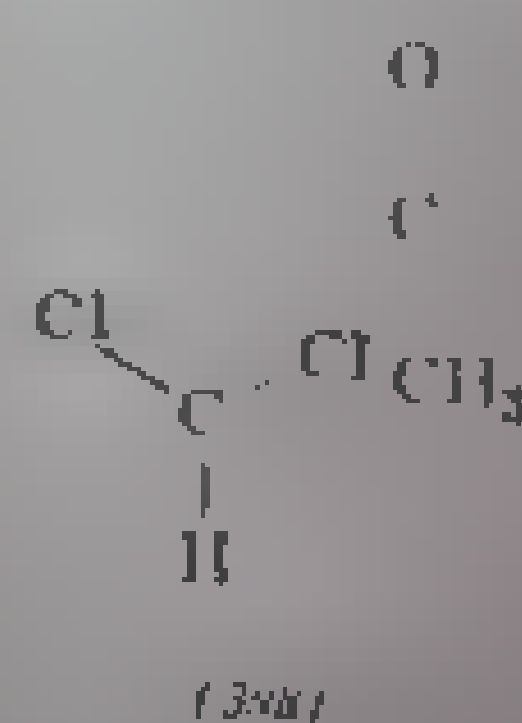
interpretare a fost revizuită pe baza considerentelor privind polaritatea și variația intensității benzilor în funcție de temperatură și de constanta dielectrică a dizolvantului [98]. În această nouă interpretare, frecvența  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1713 \text{ cm}^{-1}$  (în lichid) corespunde conformației (396), iar frecvența  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1725 \text{ cm}^{-1}$ , apropiată de a acetonei, corespunde conformației (397) (mai fixată și



în faza de vapori în care absoarbe la  $1713 \text{ cm}^{-1}$  și care este confirmată și de creșterea intensității benzii  $\nu(\text{C}=\text{O})$  în dizolvant cu constanta dielectrică mare, care favorizează structurile polare [98]; în schimb, la mărirea temperaturii crește intensitatea benzii de la  $1725 \text{ cm}^{-1}$  aparținând conformației (397). Utilizându-se aceleași criterii s-au făcut atribuții și la ceilalți compuși din tabela III.154.

Influența volumului substituentului  $R'$  din formula generală (392) asupra stabilității izomerilor de conformație rezultă din compararea spectrelor pinaconei cu ale halogeno-derivaților ei. În faza de vapori, monolor-pinacona are conformația (393) (frecvența  $\nu(\text{C}=\text{O})$  egală cu cea din pinaconă). În stare lichidă sau soluție predomină forma mai polară (392) cu atomi de clor și oxigen în *cis*. Rezultă că, în stare de vapori, efectul dominant este cel de repulsie electrostatică; în soluție are un rol important și efectul de repulsie sterică.

În schimb, la diclor-acetonă este mai stabilă în fază de vapori forma mai polară. În acest caz se admite că forma mai polară există în conformație (393) mai mult decât într-o conformație (399).

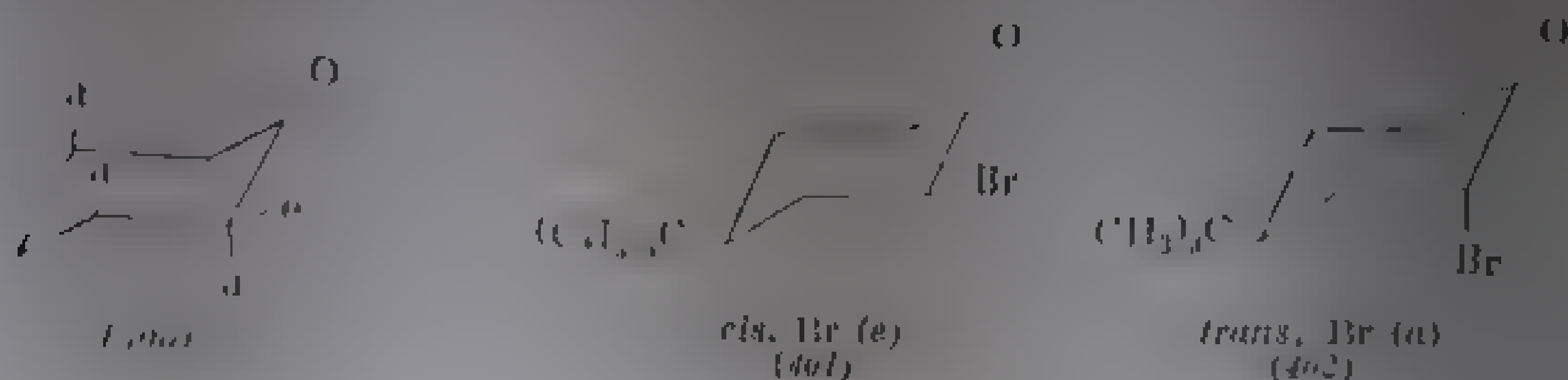


### 3. Ciclanone $\alpha$ -halogenate

Spectrele  $\alpha$ -halogeno-ciclanonelor prezintă un interes deosebit pentru cunoașterea geometriei acestor molecule mai ales cînd se urmărește stabilirea configurației atomului de halogen din poziția  $\alpha$  față de grupa carbonil.

În  $\alpha$ -halogeno-ciclohexanonă, datorită simetriei trigonale a grupei carbonil, atomul de halogen ecuatorial este aproape eclipsat de grupa  $\text{C}=\text{O}$ , în timp ce un atom de halogen axial se află într-o poziție intercalată față de acest atom de oxigen (400). În conformațiile cu un atom de halogen ecuatorial, dipolul aproape paralel al legăturilor  $\text{C}-\text{Hlg}$  și  $\text{C}-\text{O}$  provoacă o creștere a frecvenței  $\nu(\text{C}=\text{O})$  cu aproximativ  $20 \text{ cm}^{-1}$ , în timp ce într-o conformație cu atomul de halogen axial dipolul este astfel orientat încît frecvența grupei carbonil rămîne egală cu aceea din compusul nehalogenat [96, 100]. Acest fapt a fost mult utilizat pentru stabilirea configurației atomului de halogen din poziția  $\alpha$  a ciclo-

hexanonei. De exemplu, în cei doi izomeri *cis*- și *trans*-2-brom-4-*tert*-butil-ciclohexanonei, grupa *tert*-butil se află în poziția ecuatorială; în izomerul *cis* (101), atomul de brom este ecuatorial, iar în izomerul *trans* (102) este axial. Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  în izomerul *cis* (brom ecuatorial) prezintă o deplasare de  $15-22 \text{ cm}^{-1}$  față de 1-*tert*-butil-ciclohexanonă (sau indicat limile pentru  $\Delta\nu_{\text{CO}}$  deoarece există variații în funcție de dizolvant). La izomerul *trans* (102) (brom axial), valoarea  $\Delta\nu$  este aproape nulă [96, 101, 102].



La compușii  $\alpha$ -clorurați, în izomerii cu atomi de clor ecuatorial, deplasarea  $\Delta\nu_{\text{CO}}$  este de aproximativ  $+14 \text{ cm}^{-1}$ , iar în izomerii cu clor axial, de numai  $2-4 \text{ cm}^{-1}$  [103-107].

În  $\alpha$ -brom-ciclohexanona simplă, dintre cele două conformații posibile (103) (cu brom axial) și (104) (cu brom ecuatorial) predomină conformația (103) cu brom axial;  $\Delta\nu_{\text{CO}} = +4 \text{ cm}^{-1}$  [103, 107-110]. Acest fapt arată că repulsia electrostatică dintre grupa carbonil și atomul de brom ecuatorial corespunzător conformației *sin* (392) din seria acilică este mai mare decât repulsia sterică dintre atomul de halogen axial și cei doi atomi de hidrogen axiali. Dacă în pozițiile 1,3 față de atomul de brom se află însă grupe metil sau etil în loc de hidrogen, efectul de repulsie sterică predomină și echilibrul este deplasat spre conformația (105) cu halogen ecuatorial. În 1-metil- sau 1-etil-2-brom-ciclohexanonă  $\Delta\nu_{\text{CO}}$  este de  $10 \text{ cm}^{-1}$ . În 2-brom-1,1-dimetil-ciclohexanonă, bromul este exclusiv ecuatorial [103].



În 2,6-diclor-ciclohexanonă, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  este de  $1715 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$ ); spectrul corespunde unui amestec de 58% *trans* (*a, e*) și 42% *cis* (*e, e* sau *a, a*); în 2,6-dibrom-ciclohexanonă, izomerul *trans* (*a, e*) predomină în proporție de 85% față de izomerul *cis* (15%) [103].

În  $\alpha$ -halogeno-cicloheptanone, deplasarea față de cicloheptanonă ( $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) este de  $+8 \text{ cm}^{-1}$  pentru compusul  $\alpha$ -clorurat și de  $+10 \text{ cm}^{-1}$  pentru  $\alpha$ -brom-derivat [103].

În cazul  $\alpha$ -halogeno-ciclopentanonei, conformația neplanară *semi-simetrică* (*cis*) predomină, ceea ce face ca unghiul dintre vectorii dipolmomocentrelor

electrice ale legăturilor  $C=O$  și  $C-H$ lg să scadă în aproximativ 77 pentru ambele conformații [111]. Valoarea  $\Delta\nu_{CO}$  pentru  $\alpha$ -brom- $\gamma$ -l-pentanoni este de  $16\text{ cm}^{-1}$  în cazul atomului de morn *pseudo-ecuatorial* și  $8\text{ cm}^{-1}$  în cazul bromului *pseudo-axial* (valori intermediare între cele două sunt în funcție de raportul axial și ecuatorial din ciclohexanone) [112,113].

În ciclohexanonele  $\alpha$ -halogenate, frecvența  $\nu_{CO}$  este de  $1775\text{ cm}^{-1}$  în ciclohexanonă (în stare lichidă) și deplasăzî spre valori mai mici (aproximativ  $20\text{ cm}^{-1}$ ) [56]. Frecvențivari  $\nu_{CO}$  în cazul izola-

Tabela III.155

Frecvențe  $\nu(CO)$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) la  $\alpha$ -halogeno-ciclobutanone în diferiți dizolvanți și stare lichidă

Formula	Dizolvanțul	Lichida						
		Ciclohexan	Izo-octan	$CCl_4$	Dioxan	$CHCl_3$	$CH_3OH$	$(CH_3)_2SO$
		1800	1799	1789	1787	1790	1790	1790
		1815	1814	1810	1805	1804	1800	1797
		1814	1813	1811	1805	1804	—	1800
		1811	1810	1807	1803	1803	—	1798
		1821	1820	1823	1819	1822	—	1814
		1801	1810	1805	1802	1801	—	1796

se prezintă frecvențele  $\nu_{CO}$  ale unor  $\alpha$ -halogeno-ciclobutanone în diferiți dizolvanți (concentrație 5–10%) [56].

În tabela III.156 se arată deplasările  $\Delta\nu_{CO}$  în  $\text{cm}^{-1}$  în diferiți dizolvanți ale  $\alpha$ -halogeno-ciclobutanonelor din tabela III.155.

Se observă că în dizolvanți nepolari (ciclohexan, izooctan) frecvența  $\nu_{CO}$  din  $\alpha$ -brom-ciclobutanonă nu suferă modificări prea mari ( $\Delta\nu$  este de 13, respectiv 15  $\text{cm}^{-1}$ ); în soluții mai diluate (0,15%) aceste deplasări sînt și mai mici (3  $\text{cm}^{-1}$ ). Efectul este însă remarcabil în dizolvanți polari: frecvența crește cu 20–25  $\text{cm}^{-1}$ . Aceste fapte pledează pentru modificarea conformațională

Efectul halogenilor din poziția  $\alpha$  asupra frecvenței  $\nu_{C=O}$  (în valori  $\Delta\nu_{LO}$  față de ciclobutanonă) [56, 113]

Dizolvantul	Ciclobutanonă				
	2-Brom	2-Clor	2,2-Dibrom	2,4-Dibrom	2,2,4,4-Tetrabrom
Ciclohexan	13	9	14	11	24
Izooctan	15	11	15	11	27
Dioxan	18	15	18	16	32
Tetraclorură de carbon	21	20	22	18	34
Cloroform	25	22	25	25	33
Metanol	20	—	—	—	—
Dimetil sulfoxid	21	20	21	22	35
Lichid	20	25	27	27	40

a moleculei, în funcție de dizolvant. Modelul geometric (fig. III.88) al ciclobutanonei (v. acolo) corespunde unor forme neplanare interconvertibile (407), (408) [56].

În moleculă există două tipuri de legături C—H: unele *pseudo-axiale*, aproape perpendiculare față de planul format de ceilalți trei atomi de carbon (sau planul mediu al ciclului), notate cu *a* în fig. III.88 și alte *pseudo-ecuatoriale* (*e*) care se află aproape în acest plan. La trecerea unei forme în cealaltă (407)  $\rightleftharpoons$  (408), legăturile *pseudo-ecuatoriale* devin *pseudo-axiale* și invers, întocmai ca în ciclohexan. Conform acestui model, atomul de halogen din poziția  $\alpha$  poate să apară fie într-o poziție *pseudo-axială* (*a*), fie în poziția *pseudo-ecuatorială* (*e*). Din motivele expuse la halogeno-ciclohexanone [111] se admite



Fig. III.88. Conformările ciclobutanonei.

că în dizolvanți polari ( $\Delta\nu \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ) predomină conformația în care atomul de brom se află într-o poziție *pseudo-ecuatorială*, iar în dizolvanți nepolari ( $\Delta\nu \approx 3...15 \text{ cm}^{-1}$ ) predomină conformația cu atomul de brom *pseudo-axial*. Trebuie remarcat însă că efectul de repulsie electrostatică contribuie și el într-o oarecare măsură la creș-

terea frecvenței  $\nu_{C=O}$  în conformația *pseudo-ecuatorială*. În 2-clorociclobutanonă deplasările echilibrului decurg în același sens ca la compusul bromurat. Pentru 2,2,4,4-tetrabromociclobutanonă valoarea propriu-zisă de ale monobrom ciclobutanonei este de  $+36 \text{ cm}^{-1}$  față de ciclobutanonă. În 2,4-dibromociclobutanonă deplasările sînt de același ordin, ceea ce implică o structură cu un brom *pseudo-axial* și un brom *pseudo-ecuatorial*. Efectul global fiind egal cu cel exercitat de un singur atom de brom; cei doi atomi de brom sînt în poziția *trans*. În 2,2,4,4-tetrabromociclobutanonă deplasarea medie de  $+34 \text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ) corespunde deplasărilor observate și în alte tetrabromociclohexanone ( $+36 \text{ cm}^{-1}$ ) [114].

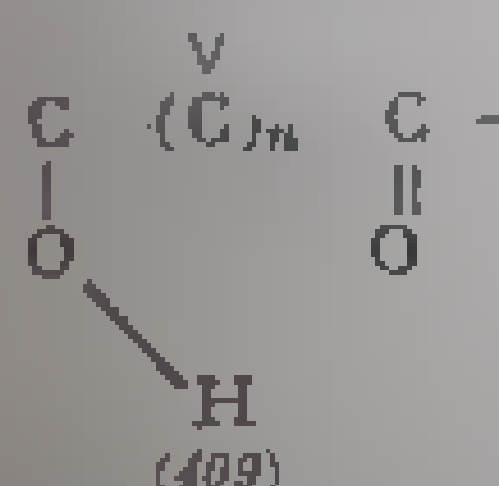
## 1. Hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone

În hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone, cei doi grupări funcționale sunt solucionați și îndepărtate una de alta pentru a nu interacționa într-un mod rău, comportarea vibrațională a legăturilor  $C-O-H$  și  $C=O$  este asemănătoare celei din compuşii monofuncționali corespunzători.

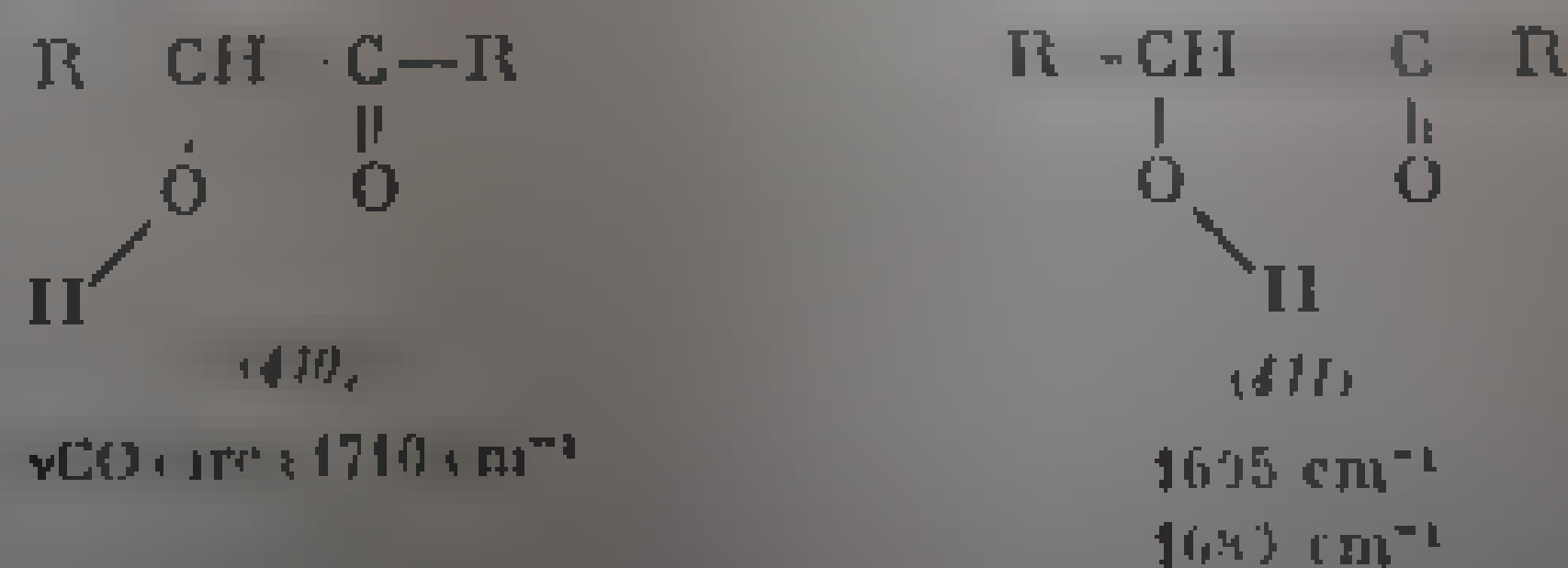
Dimpotrivă, în compuşii ale căror grupări  $-OH$  și  $C=O$  sunt în vecinătate se formează legături de hidrogen într-moleculă,  $O-H...O=C$ , datorită cărora spectrele infraroșii prezintă o serie de absorbții caracteristice [115,116].

În hidroxi-cetonele saturate, legăturile de hidrogen intermoleculare produc o absorbție intensă între 3200 și 3400  $cm^{-1}$ ; la diluarea soluțiilor poate fi pusă în evidență și absorbția hidroxiului neasociat. În aceeași regiune apare și banda aromatică a vibrației  $\nu_{CO}$  care, prin intensitatea sa suficient de mare, complică interpretarea spectrală, în aceste cazuri fiind necesară diluarea [115].

Legăturile de hidrogen intramoleculare sunt stabilizate în  $\beta$ -dicarbonyluri [119] și stabile. În ceto-aldehidele  $\alpha,\beta$ -nesaturate, ele sunt stabilizate și deplasate la frecvențe  $\nu_{OH}$  cu atât mai mici cu cât legătura de hidrogen este mai puternică. În spectrul aromatic, care are o bandă între 2500 și 3200  $cm^{-1}$ , a cărei complexitate micșorează valoarea sa diagnostică, făcând necesară observarea absorbțiilor din regiunea  $\nu_{CO}$  [115,117,118].



**Vibrația  $\nu_{CO}$ .** Legătura de hidrogen  $O-H...O=C$  micșorează ordinul legăturii  $C=O$ ; rezultatul imediat este scăderea frecvenței  $\nu_{CO}$ . În spectrul infraroșu al hidroxi-cetonele saturate, apare, în afară de absorbția intensă normală a grupei carbonil, o nouă bandă deplasată cu 10-15  $cm^{-1}$  spre frecvențe mai joase, care persistă și în soluții diluate [117, 118].



În hidroxi-aldehide și hidroxi-cetone nesaturate, legătura de hidrogen intramoleculară este stabilizată printr-un tip de conjugare chelatică și frecvența scade simțitor (v. Compuşii  $\beta$ -dicarbonylici).

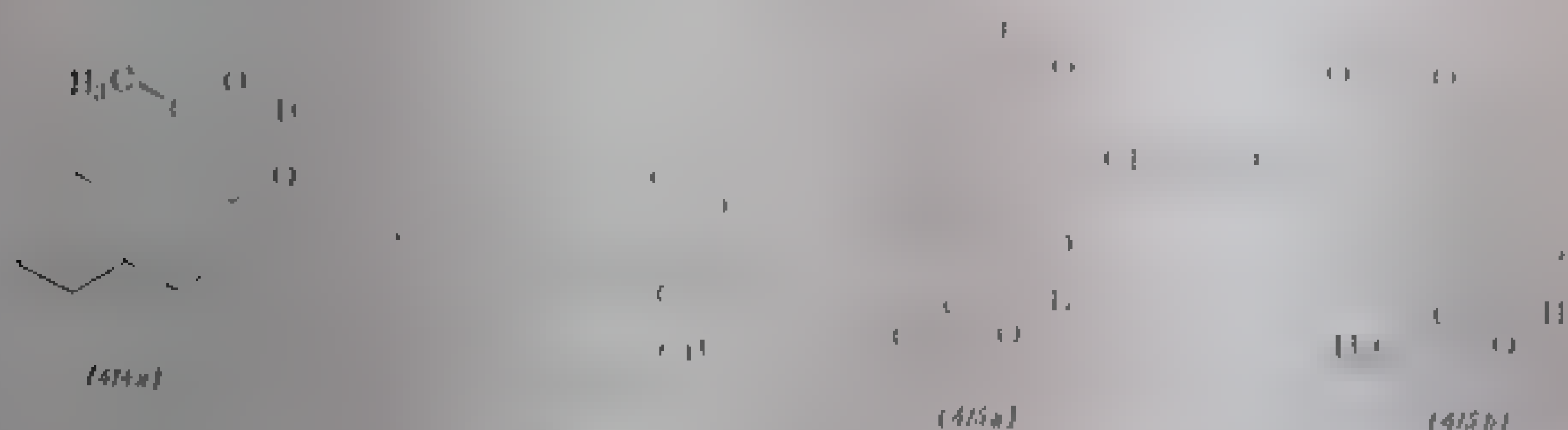
În hidroxi-aldehide sau hidroxi-cetone aromatice (aldehide și cetone fenolice) se poate aprecia, din valoarea  $\Delta\nu_{CO}$ , tăria legăturii de hidrogen intramoleculare [119, 119 a]. În salicilaldehidă, frecvența  $\nu_{CO}$  (1670  $cm^{-1}$ ) este deplasată cu 38  $cm^{-1}$  spre frecvențe mai joase față de benzaldehidă (1708  $cm^{-1}$ ); aceasta arată o micșorare pronunțată a ordinului legăturii  $C=O$ , în structura (412). În o-hidroxi-acetofenonă (413) (cu frecvența de 1648  $cm^{-1}$ ), deplasarea este de 15  $cm^{-1}$  față de acetofenonă (1693  $cm^{-1}$ ).





frecvența ( $\nu_{CO}$  în  $\text{cm}^{-1}$ ) este direct proporțională cu caracterul covalent al legăturii dintre atomii de carbon substituiți.

Favorizarea tipului de delocalizare anionică (II4a, II4b) și a caracterului anionic (II4b, II5b) rezultă și din scăderea frecvenței  $\nu_{CO}$  în 1,6-diacetil și 1,6-diacetil-rezorcinelor (415a și 415b).



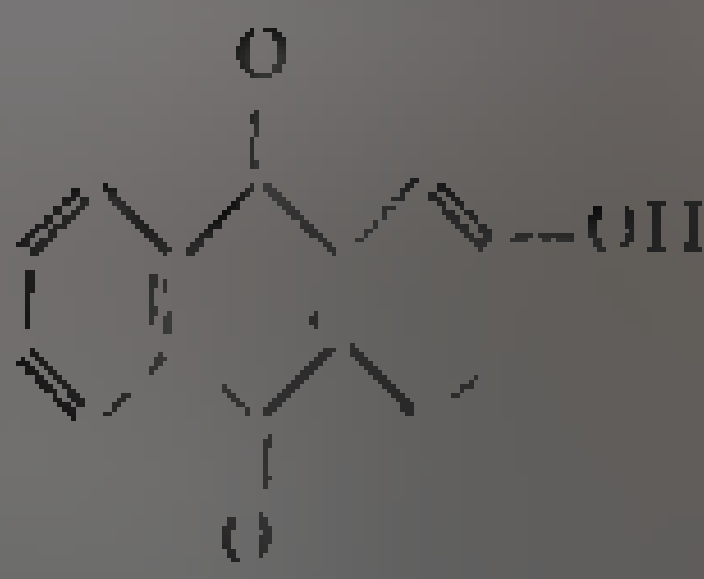
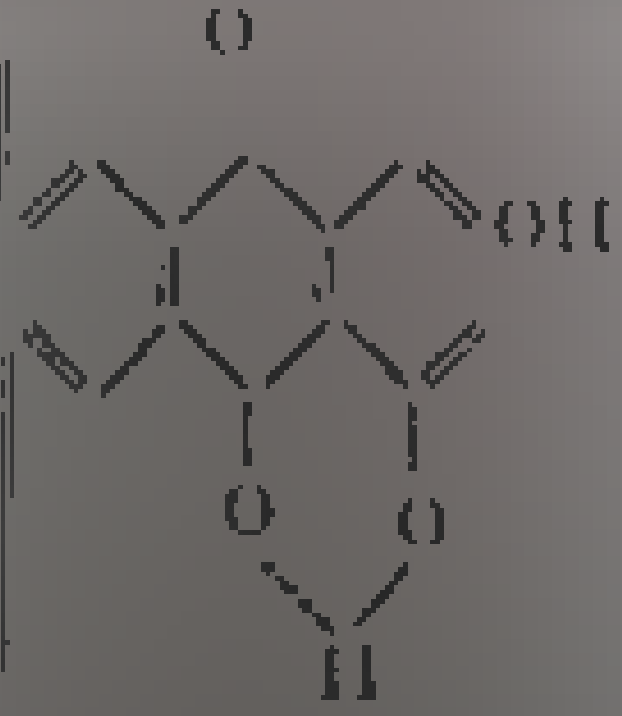
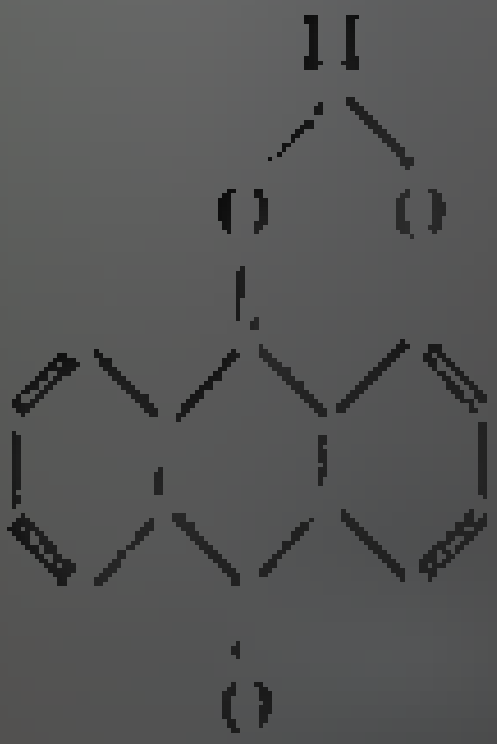
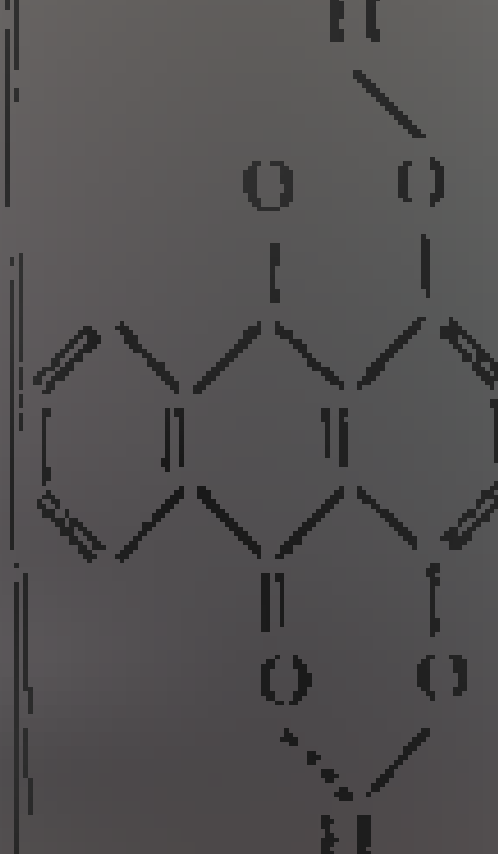
Frecvența  $\nu_{CO}$  în compusul (415b) (care este delocalizat în regim puternic) arată că sistemul conjugat, din acest compus, este mai extins decât în (415a) și caracterul de dublă legătură dintre atomii de carbon substituiți este mai pronunțat. O caracteristică similară a fost observată și la 4-acetoxi-floroglucine [121].

În hidrochinone sunt posibile legături de hidrogen intramoleculare, chelatice, numai cu gruparea de oxil din pozițiile  $\alpha$  [122, 117], (tabela III.158).

Grupa OH implicată în legătura chelatică produce absorbții largi între 2500 și 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

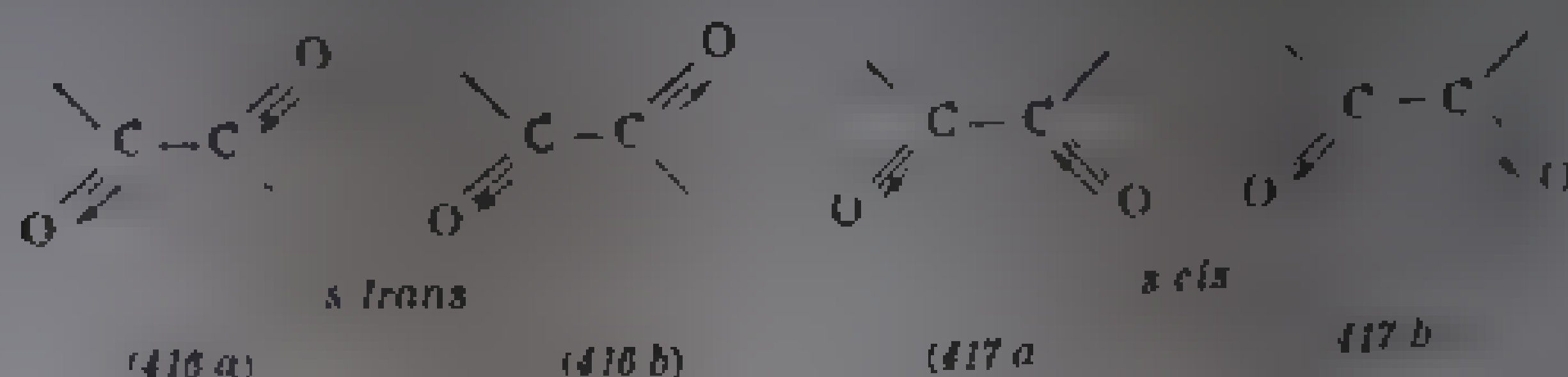
Tabela III.158

Frecvențe  $\nu_{CO}$  și  $\nu_{OH}$  în hidroxi-antrachinone (fază solidă), în  $\text{cm}^{-1}$

Compusul	$\nu_{CO}$		Compusul	$\nu_{CO}$		$\nu_{OH}$
	neasociat	asociat		neasociat	asociat	
	1673			1675	1635	3480
	1673	1336		1627		-

## D. COMBINAȚII DICARBONILICE

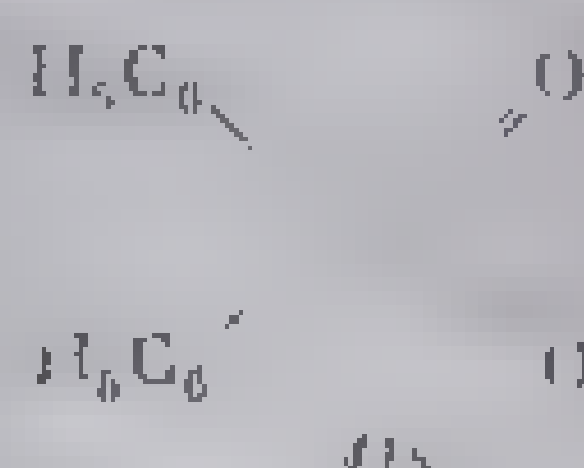
a. **Combinații 1,2-dicarbonilice.** În compuşii aciclici în care cele două grupe  $\text{CO}-\text{CO}$  pot adopta o orientare *s-trans* una față de cealaltă, numai vibrația de valență asimetrică (416a) este activă în infraroșu; vibrația simetrică (416b), inactivă în configurațiile *trans*, devine activă în compuşii dicarbonilici a căror molecule adoptă, din motive sterice, o configurație *s-cis* (417a) și (417b) (de ex. compuşii ciclici).



trică (416b), inactivă în configurațiile *trans*, devine activă în compuşii dicarbonilici a căror molecule adoptă, din motive sterice, o configurație *s-cis* (417a) și (417b) (de ex. compuşii ciclici).

Gloxalul  $\text{O}=\text{HC}-\text{CH}=\text{O}$  prezintă o singură bandă la  $1730\text{ cm}^{-1}$ , corespunzând vibrației de valență asimetrică a celor două grupe  $\text{C}=\text{O}$ , orientate *trans* [123, 121]. Deplasarea spre frecvențe mai înalte față de aldehidele saturate este neînsemnată (aprox.  $5\text{ cm}^{-1}$ ), ceea ce arată că nu există o conjugare între cele două grupe.

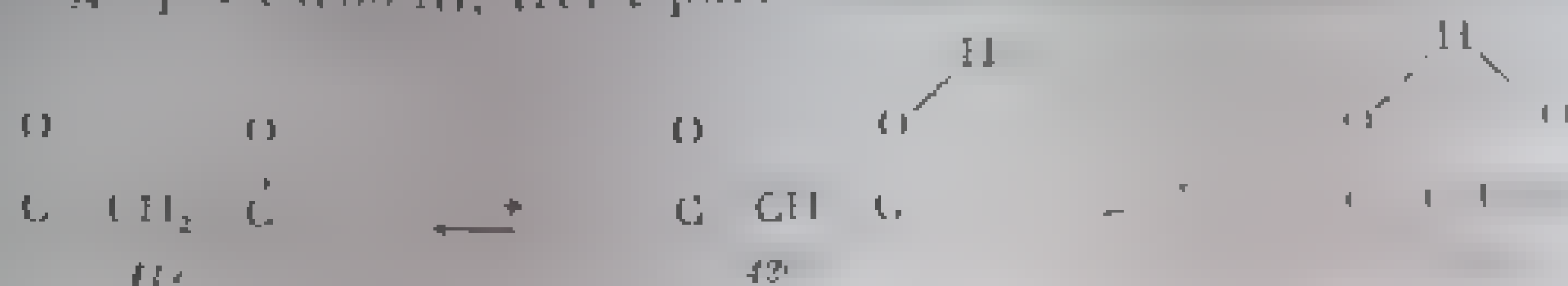
Dicetonele cu grupe carbonil în pozițiile 1,2 se comportă la fel: spectrele prezintă o singură absorbție deplasată cu aproximativ  $5\text{ cm}^{-1}$  față de monocetonele corespunzătoare. Astfel, diacetilul absoarbe la  $1718\text{ cm}^{-1}$  (monocetonele alifatice, la  $1715\text{ cm}^{-1}$ ), iar benzilul, la  $1681\text{ cm}^{-1}$  (în domeniul monocetonelelor aromatice) [124]. În spectrul aldehidei piruvice  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$  există o bandă mai largă, centrată în jurul frecvenței de  $1724\text{ cm}^{-1}$ , care cuprinde absorbțiile ambelor tipuri de carbonil din moleculă [125]. 1,2-Dicetonele ciclee cu unel de șase atomi (în configurații *s-cis*) absorb la  $1730$  și  $1760\text{ cm}^{-1}$ , iar cele cu unel de cinci atomi, la  $1760$  și  $1770\text{ cm}^{-1}$  [126]. Dacă cele două grupe fac parte dintr-un unel de patru atomi, frecvența este mai înaltă; de exemplu difenil-1,2-edicetona (418) are un dublet la  $1776$  și  $1786\text{ cm}^{-1}$  [127].



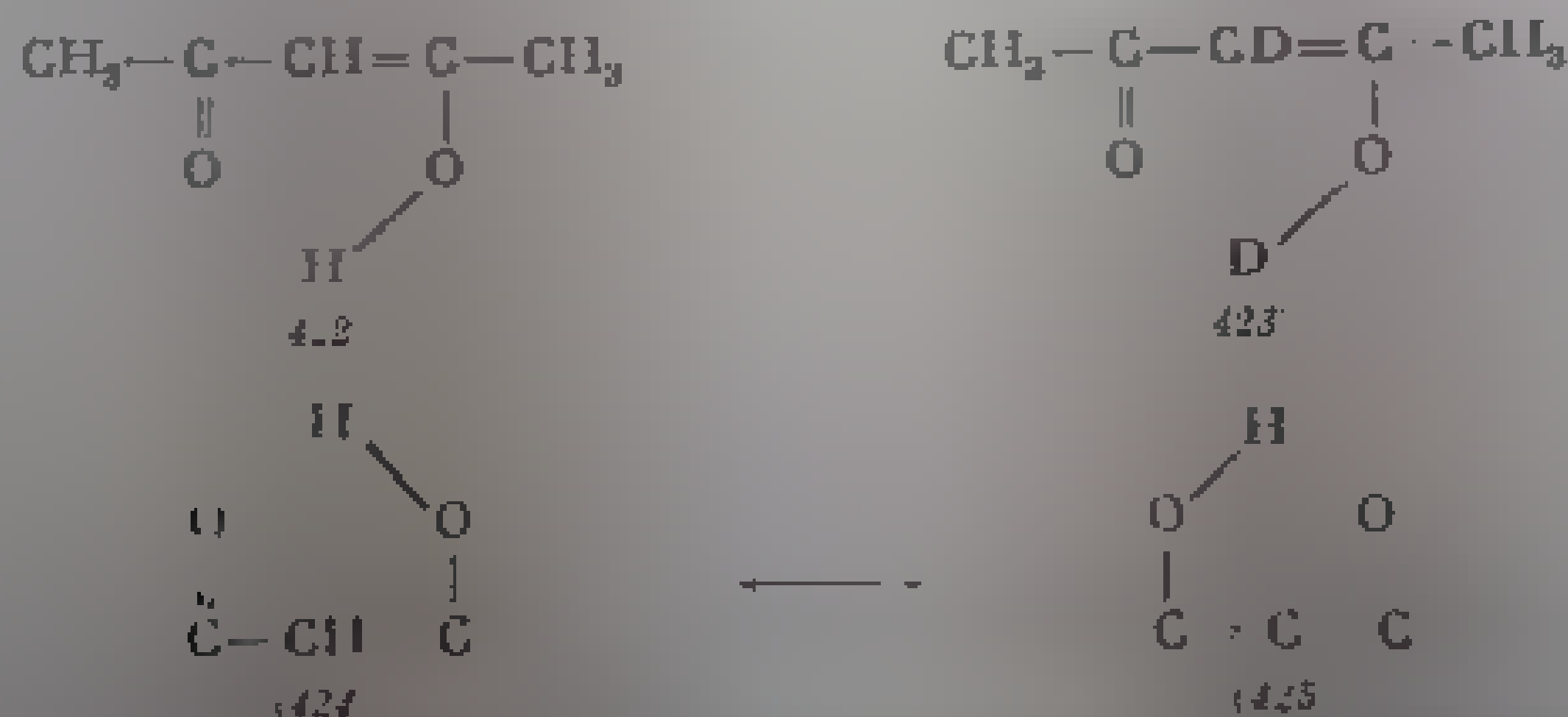
b. **Combinații 1,3-dicarbonilice.** Spectrele compuşilor 1,3-dicarbonilici prezintă o singură absorbție deplasată față de monocetonele corespunzătoare. De obicei, combinațiile s-cis și s-trans sunt prezente simultan, datorită faptului că, în echilibru tautomer, de aceea, în mod normal, în spectrul rezultat se pot observa două caracteristici frecvențe dintr-o specie moleculară prezentă. De exemplu, tautomerul cetonă  $\rightleftharpoons$  enol fiind dependent de natura dizolvanțului, de concentrație și de temperatură, studiul variației intensităților este deosebit de util în caracterizarea acestor compuşii.

Metoda spectroscopiei în infraroșu constituie un mijloc deosebit de eficient pentru studiul acestui tip de tautomerie.

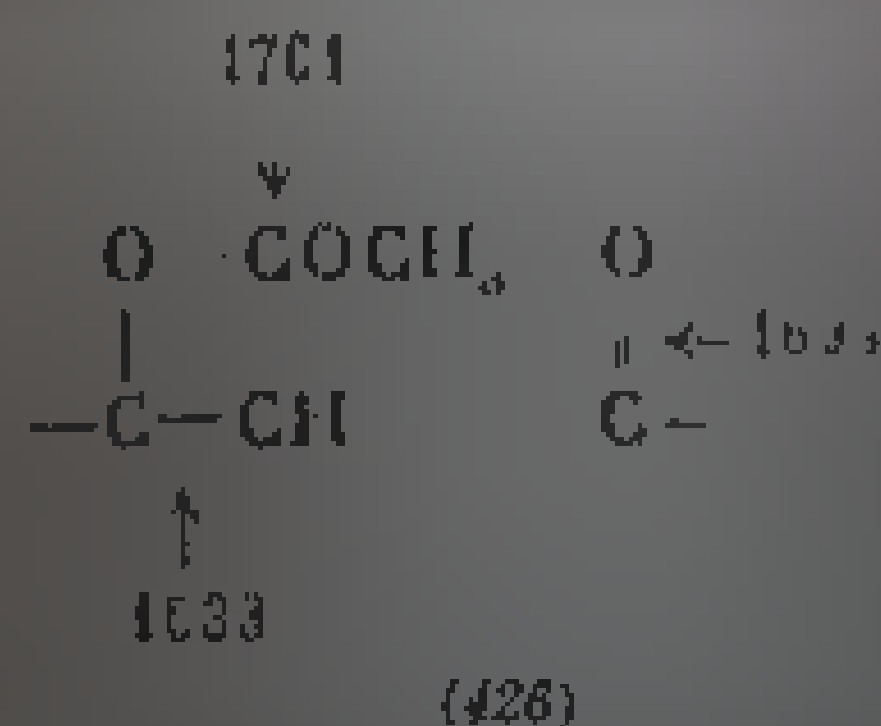
Conform celor arătate, în cazul  $\beta$ -dicetonelor, spectrul ar trebui să prezinte în regiunea grupelor carbonil, trei tipuri de benzi de absorbție (120) :



cetonă  $\alpha, \beta$ -nesaturată (120) și de o formă asociată (121) sau de o formă asociată în stare lichidă [121, 128] are, în regiunea grupelor carbonil, două benzi de intensitate medie ( $1709-1729 \text{ cm}^{-1}$ ) atribuit formei enolice (seindarea benzii se atribuie unui fenomen de cuplaj vibrațional). Forma enolică se manifestă numai în prima bandă la  $1616 \text{ cm}^{-1}$  și în cea de la  $1621 \text{ cm}^{-1}$ . Banda cuprind absorbțiile ambelor grupuri carbonil care sunt legate între ele prin legătura de hidrogen. Acest fenomen este întâlnit și în structurile chelatice (121) rezultate prin legătura de hidrogen între grupul carbonil (acceptor) și grupa hidroxil (donor) din forma enolică. Prin deuterare s-a precizat frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  din forma enolică (122) la  $1616 \text{ cm}^{-1}$ , iar în deutero-derivatul (423), la  $1621 \text{ cm}^{-1}$ ; vibrația  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  din (122) are frecvența de  $1536 \text{ cm}^{-1}$  [129]. Banda legăturii chelatice persistă la diluarea soluției, întrucât ea legăturile de hidrogen intramoleculare din compusul hidroxilic. Pentru structurile chelatice se poate stabili o stabilizare prin rezonanță între structuri de tipul (424) și (425).



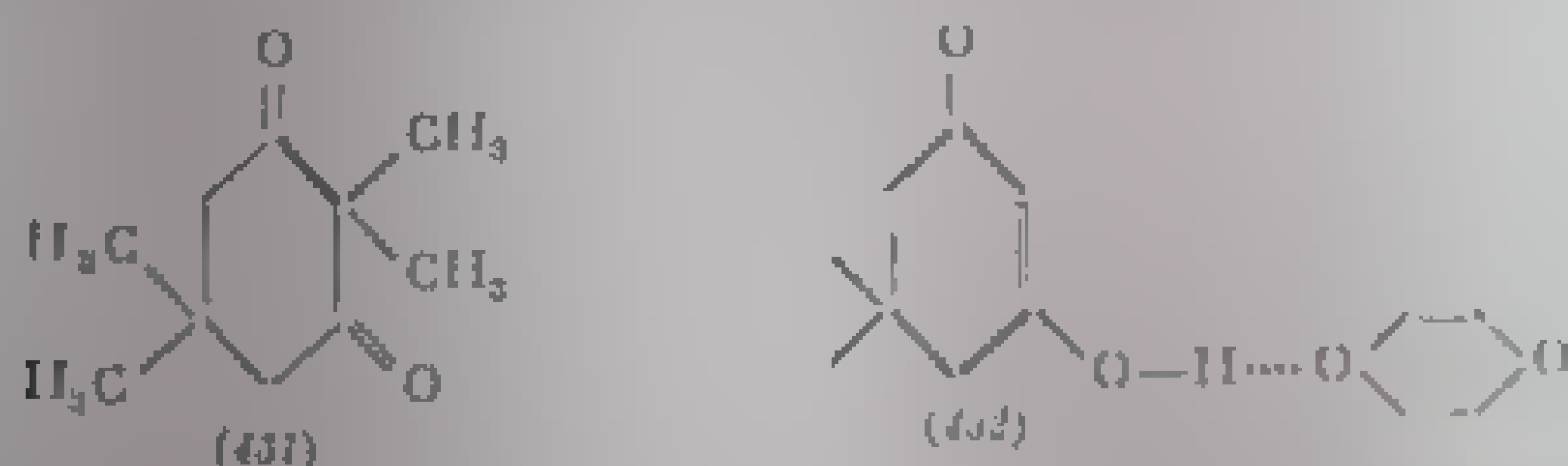
Prin acetilarea grupei hidroxil (din forma enolică) dispăre posibilitatea chelatizării; spectrul acetil-derivatului (426) prezintă benzi normale ale grupe carbonil  $\alpha, \beta$ -nesaturate ( $1695 \text{ cm}^{-1}$ ), ale legăturii  $\text{C}=\text{C}$  ( $1633 \text{ cm}^{-1}$ ) și ale grupe  $\text{C}=\text{O}$  din grupa acetil ( $1761 \text{ cm}^{-1}$ ).



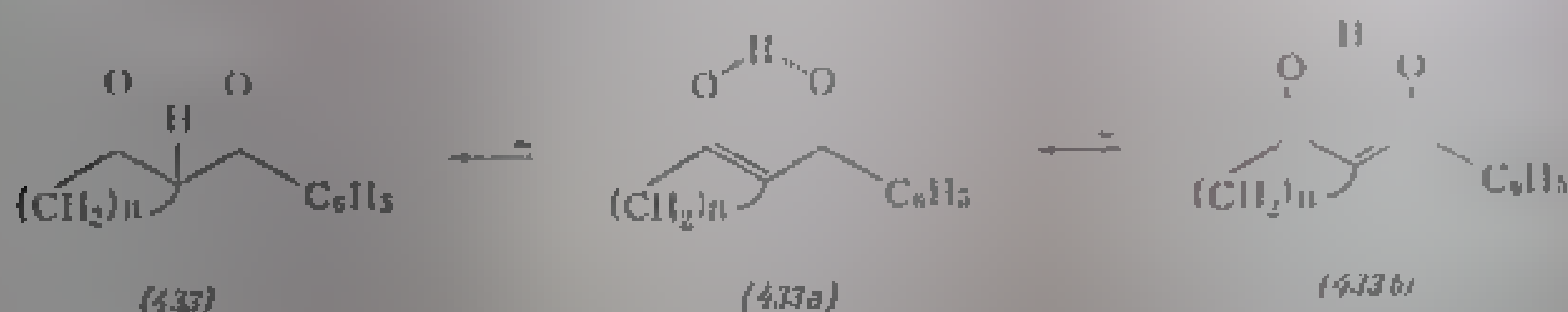
Acetil-acetona în stare lichidă prezintă, în regiunea vibrației  $\nu_{\text{OH}}$ , o bandă lată între  $2500$  și  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , atribuită formei enolice asociate. O altă



În soluție de eteri, de exemplu în dioxan, grupa OH a formei enolice (432) se asociază cu dizolvanul; spectrul prezintă benzi slabe ale formei cetonice la 1734 și 1713  $\text{cm}^{-1}$ , alături de benzi intense ale enolului solvatat, la 1655, 1616  $\text{cm}^{-1}$  [128] (fig. III.90).



La o serie de 2-benzoil-ciclanone cu inel de 5, 6 și 7 atomi de carbon [formula generală (433)], banda  $\nu\text{CO}$  din inelul cicloalkanonic apare alături



de frecvența  $\nu\text{CO}$  a grupei carbonil aromatice ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} - \text{R}$ ). Frecvența grupei carbonil din forma enolică, implicată în legătură chelată, este cuprinsă între 1510 și 1640  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III. 159).

Tabela III.159

Frecvențe  $\nu\text{CO}$  în  $\beta$ -dicetone (2-benzoil-ciclanone)

2-Benzoil	Numărul de atomi din inel	$\nu\text{CO}$ , $\text{cm}^{-1}$		Frecvența enolului $\text{cm}^{-1}$	Cantitatea de enol (%)
		ciclo- alkanice	conjugat ( $\alpha$ -aril)		
Ciclopentanonă	5	1713m	1620r	1510 - 1640r	39
Ciclohexanonă	6	1724r	1683r	1589 - 1604s	3
Cicloheptanonă	7	1720s	1688s	1520 - 1620r	9
Indanonă	5	—	—	1500 - 1616r	78
Tetralonă	6	—	—	1486 - 1610r	25
Benzosuberona	7	—	—	1500 - 1620r	18

Din variația intensității acestor benzi (în soluții 1%) s-a stabilit procentul de enol la compuşii cu inel de 5 (39%), 6 (3%) și 7 (9%) atomi de carbon [130].

Se constată că în seria benzoil-ciclanonelor în care grupa  $\text{C}=\text{O}$  din inelul enolcicanic este conjugată cu inelul aromatic, tendința de enolizare este mult mai mare (compară indanonă cu tetralonă și cu benzosuberona în tabela III.159). În regiunea  $\nu\text{OH}$  nu apare banda de hidroxil liber, ceea ce arată o chelatăzare totală.

c. **Tautomeria reto-enolică.** Tautomeria esterilor  $\beta$ -cetonice este întrutotul asemănătoare. Esterul acetil-acetic,  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOR}$  (434), cu R





16. Hunsberger, I. M., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 712.
17. Hunsberger, I. M., Ketchum, R., Gutowsky, H. S., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 4830.
18. Hartwell, E. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., 1948, p. 1436.
19. Bellamy, L. J., citat [6], p. 20.
20. Jones, R. N., Sanderfy, C., citat [1], p. 444.
21. Thompson, H. W., J. Chem. Soc., 1948, p. 1436.
22. Fuson, N., Johnson, M. I., J. Chem. Soc., 1948, p. 1436.
23. Mecke, R., Noack, K., Chem. Ber., 83, 1950, p. 4.
24. Bellamy, L. J., Williams, R. I., J. Chem. Soc., 1950, p. 1436.
25. Bellamy, L. J., citat [6], p. 134.
26. Jones, R. N., Noack, K., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1436.
27. Börer, H., Gaudin, H., L. J. Chem. Soc., 1951, p. 1436.
28. Jones, R. N., Sanderfy, C., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1436.
29. Rasmussen, R. S., J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 1068.
30. Jones, R. N., Sanderfy, C., citat [1], p. 444.
31. Bellamy, L. J., citat [6], p. 134.
32. Noack, K., Jones, R. N., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1436.
33. Turner, R. B., Votaw, D. M., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 1436.
34. Braude, E. A., Sondheimer, F., Forbes, W. F., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 376.
35. Mecke, R., Noack, K., Spectrochim. Acta 12, 1958, p. 1436.
36. Erskine, R. L., Waigh, E. S., J. Chem. Soc., 1960, p. 1436.
37. Timmons, C. J., după citat [15].
38. Heilmann, R., de Gaudimaris, G., Arnaud, P., Scheuerband, G., Bull. Soc. Chim. France, 1961, p. 1337.
39. Mecke, R., Noack, K., Angew. Chem., 68, 1956, p. 150.
40. Staab, H., Einführung in die Theoretische Organische Chemie, Weinheim, Verlag Chemie, 1959.
41. Jones, R. N., Sanderfy, C., citat [1], p. 444.
42. Jones, N., Forbes, W. F., Mueller, W. H., Can. J. Chem., 35, 1957, p. 504.
43. Jaffé, H. H., Chem. Revs., 53, 1953, p. 191.
44. Barrow, G. M., J. Chem. Phys., 21, 1953, p. 2008.
45. Bellamy, L. J., J. Chem. Soc., 1955, p. 4221.
46. Bellamy, L. J., citat [6], p. 147.
47. Zbinden, R., Hall Jr., H. K., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 1215.
48. Hall, H. K., Zbinden, R., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 6428.
49. Wiberg, K. B., Nist, B. J., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 1226.
50. von Schleyer, P. R., Nicholas, R. D., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 182.
51. Mecke, R., Mecke, R., Luttringhaus, A., Chem. Ber., 90, 1957, p. 975.
52. De More, W. B., Prichard, H. D., Davidson, N., J. Amer. Chem. Soc., 81, 1959, p. 5878.
- 52a. Reche, Jr., H. G., J. Amer. Chem. Soc., 86, 1964, p. 3906; Turro, N. J., Hammond, W. B., Leermakers, P. A., J. Amer. Chem. Soc., 87, 1965, p. 2774.
53. Bellamy, L. J., citat [6], p. 300.
54. Halford, J. O., J. Chem. Phys., 24, 1956, p. 830.
55. Meinwald, J., Gassman, P. G., J. Amer. Chem. Soc., 85, 1963, p. 57.
56. Conia, J. M., Ripoll, J. L., Bull. Soc. France, 1963, p. 768.
57. Daudel, R., Tetrahedron, 17, 1962, p. 243.
- 57a. Elian, M., Nenitzescu, C. D., comunicare personală.
58. Whiffen, D. H., Thompson, W. H., J. Chem. Soc., 1946, p. 1005.
59. Jones, R. N., Sanderfy, C., citat [1], p. 487.

60. Jones, R. N., *Spectrochim. Acta*, **19**, 1959, p. 926.
61. Josien, M. L., *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, p. 897.
62. Ghiurdoglu, G., Doerhaed, T., Goldenberg, C., *Compt. rend.*, **250**, 1960, p. 3495.
63. Bellamy, L. J., citat [6], p. 133.
64. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 449 și lit. citată.
65. Conia, J. M., Nivot, G., *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, p. 193.
66. Fuson, N., Josien, M. L., Shelton, D. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 2526.
- 66a. Eaton, P. E., Kang, Luh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1965, p. 2053.
- 66b. Dehm low, E. V., *Tetrahedron Letters*, **27**, 1965, p. 2317; Ichio Moritani și Naru-yoshi Obota, *Tetrahedron Letters*, **32**, 1965, p. 2817.
67. Lecomte, J., *J. Phys. Radium*, **6**, 1915, p. 257, citat după [68].
68. Schubert, W. M., Sweeney, W. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 4172; Schubert, W. M., Sweeney, W. A., Latourette, H. K., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 5162.
69. Gatsche, C. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 786.
- 69a. Baker, A. J., Cairns, T., *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry. În: Spectroscopy in Education*, Heyden Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, Londra, 1965, p. 27.
70. Yeates, P., Eaton, P., *Tetrahedron*, **12**, 1961, p. 13, Mc Bee, E. T., Smith, D. K., Ungnade, H. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 559; Applequist, D. E., Klieiman, J. P., *J. Org. Chem.*, **26**, 1961, p. 2578; Woodward, R. B., Katz, T. J., *Tetrahedron*, **5**, 1959, p. 10.
71. Cope, A. C., Gleason, R. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 1928.
72. Winstein, S., Sonnenberg, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p. 3235.
73. Bartlett, P. D., Tate, B. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 2473.
74. Bartlett, P. D., Stilles, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2810.
75. Dinulescu, I. G., Avram, M., Mateescu, Gh. D., Nenițescu, C. D., *St. cerc. Chim., București*, **12**, 1961, p. 357.
76. Ioan, V., Popovici, M., Moșanu, E., Dăian, M., Nenițescu, C. D., *Revue Roum. de Chimie*, **10**, 1965, p. 185.
77. Bürrer, Th., Günthard, H., *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1960, p. 1487.
78. Ghiurdoglu, G., Doerhaed, Th., Turch, B., *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, p. 1322.
79. Ghiurdoglu, G., Luks, R., Turch, B., *Bull. Soc. Chim. Belge*, **67**, 1958, p. 191.
80. Yates, P., Ardao, M. L., Fieser, L. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 650.
81. Fieser, L. F., *Lab. Ann. Chem.*, **626**, 1959, p. 215.
82. Fieser, L. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1962, p. 177.
- 82a. Fieser, L. F., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1065.
83. Fieser, L. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 5160.
84. Fieser, L. F., Lebas, J. M., Gregory, T. M., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1036.
85. Fieser, L. F., Deschamps, J., *J. Chem. Phys.*, **52**, 1955, p. 213.
86. Fieser, L. F., Sandorfy, C., citat [1], p. 497, 451.
87. De Vries, W. H. T., *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2456.
88. Fieser, L. F., Angell, C. L., Ito, F., Smith, R. S. D., *Can. J. Chem.*, **44**, 1966, p. 2007.
89. Buehler, J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1961, p. 1052.
90. Fieser, L. F., Josien, M. L., Shelton, D. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 2526.
91. Dehm low, E. V., Talibouet, P., Souchay, P., *Compt. Rend.*, **236**, 1953, p. 1452.
92. Dehm low, E. V., Stanger, G., *Chem. Ber.*, **88**, 1955, p. 828.
93. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3465.

9. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Miyazawa, T., Ichishima, K., Kuratani, K., Nagakawa, T., Shindo, N., J. Chem. Phys., 21, 1953, p. 815.
10. Bellamy, L. J., citat [6], p. 139.
11. Jones, R. N., Ramsey, D. A., Herling, F., Dobriner, K., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 2828.
12. Bellamy, L. J., Thomas, L. C., Williams, R. L., J. Chem. Soc., 1956, p. 391.
13. Bellamy, L. J., Williams, R. L., J. Chem. Soc., 1957, p. 4215.
14. Nagakawa, N., Ichishima, I., N., Kuratani, T., Miyazawa, T., Shimanouchi, I., Mizushima, S., J. Chem. Phys., 1952, p. 174.
15. Eliel, E. L., Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill Book, Comp. Inc., 1962, p. 210.
16. Corey, E. J., Lopic, T. H., Wozniak, J., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 5115.
17. Allinger, N. L., Allinger, J., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 5118.
18. Corey, E. J., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 5118.
19. Corey, E. J., Burke, H. J., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 5118.
20. Corey, E. J., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 1.
21. Inayama, K., Pharm. Bull. (Japan), 1, 1955, p. 1.
22. Allinger, N. L., Allinger, N. L., Geller, J., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 3521.
23. Allinger, N. L., Allinger, J., Preider, J. A., Geller, J., LeBel, W. A., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 3576.
24. Allinger, J., Allinger, N. L., Tetrahedron, 2, 1958, p. 61.
25. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 479.
26. Brucher jr. F. V., Roberts, T., Barr, S. J., Pearson, N., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 1507.
27. Fishman, J., J. Org. Chem., 27, 1962, p. 1745.
28. Conia, J. M., Ripoll, J. L., Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 763.
29. Conia, J. M., Gare, J., Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 726, 732.
30. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 429.
31. Bellamy, L. J., citat [6], p. 142 u.
32. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [1], p. 492, 494.
33. Luttke, W., Marsen, H., Z. Elektrochem., 57, 1958, p. 680.
34. Hunsberger, I. M., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 5626.
35. Zen-schi Yoshida, Masami Harada, Tetrahedron Letters, 42, 1965, p. 3741.
36. Hunsberger, I. M., Ketchem, R., Gutowsky, H. S., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 1839.
37. Hunsberger, I. M., Lednicher, D., Gutowsky, H. S., Bunker, D. L., Taussig, P., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 2166.
38. Bădilescu, S., Bădilescu, I., Revue Roum. de Chimie, 10, 1965, p. 101.
39. Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., 1948, p. 1141.
40. Thompson, H. W., Trans. Faraday Soc., 36, 1940, p. 988.
41. Rustausen, R. S., Funchiff, D. D., Brattain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 1068.
42. Josien, M. L., Jussot Dubien, M., Vize, J., Bull. Soc. Chim. France, 1957, p. 1118.
43. Nakantishi, Koji, Infrared Absorption Spectroscopy, Practical, San Francisco, Holden-Day Inc., 1962, p. 12.
44. Blomquist, A. T., Lalancette, E., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 1387.
45. Nakantishi, Koji, citat [126], p. 65.
46. Mecke, R., Funk, E., Z. Elektrochem., 60, 1956, p. 1121.
47. Campbell, R. D., Gilow, H. M., J. Amer. Chem. Soc., 84, 1962, p. 1110.
48. Kabacnic, M. I., Joffe, S. T., Izv. Acad. Nauk, SSSR, 1961, p. 139.
49. Nenitescu, C. D., Glatz, A., Gavril, M., Pogany, I., Izv. Acad. Nauk, S.S.S.R., 1963, p. 332.

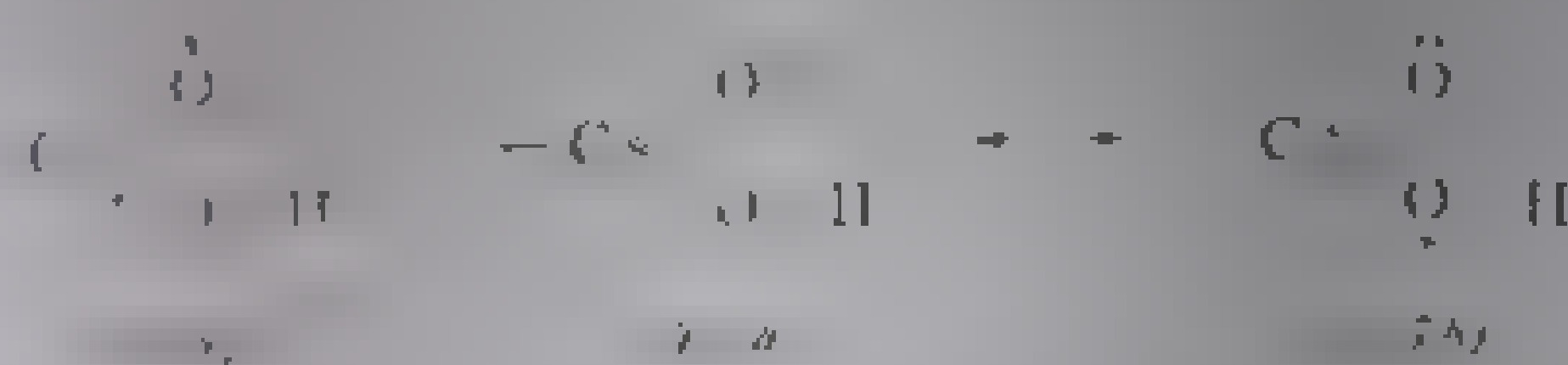
## CAPITOLUL 7

## COMBINAȚII CARBOXILICE (ACIZI CARBOXILICI)

Acizii organici, cu formula generală  $\text{RCOOH}$ , se caracterizează prin vibrațiile grupei carboxil. Radicalul hidrocarbonat  $\text{R}$  prezintă, în general, frecvențele normale ale clasei de hidrocarburi din care face parte. Interacțiunile care au loc între radicalul  $\text{R}$  și grupa  $\text{COOH}$  se manifestă în spectrul infraroșu exclusiv asupra vibrației grupei carboxil și asupra vibrației atomilor din restul hidrocarbonat din imediata vecinătate a acestei grupe.

Se poate considera că grupa carboxil este formată din unitățile  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{OH}$ , caracteristice, fiecare în parte, compușilor carbonici, respectiv hidroxiici. Deși aceste unități se pot identifica separat în spectrul infraroșu, datorită conjugării dintre cei doi atomi de oxigen, se produc modificări fundamentale în natura legăturilor  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ . Acestea au drept consecință apariția unor proprietăți noi, caracteristice ale grupei funcționale, atât din punct de vedere chimic cât și vibrațional.

În urma conjugării interne din grupa carboxil (435, 435a, 435b), ordinul legăturilor  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{O}-\text{H}$  scade ducând la micșorarea constantei de forță, respectiv a frecvenței de vibrație a acestor legături.



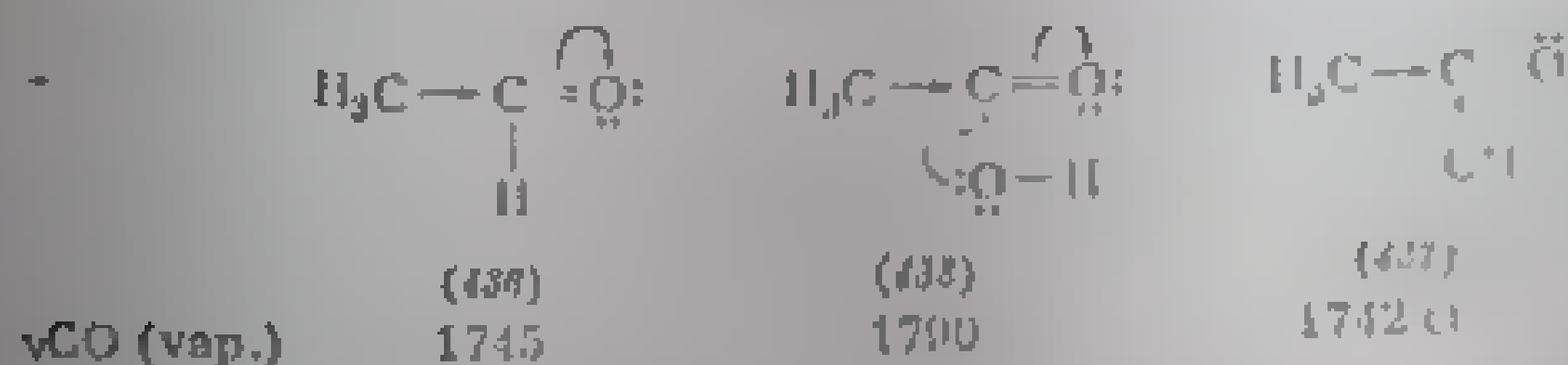
În figura 7-1 se compară intensitatea din grupa carboxil asupra proprietăților  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  și  $\nu_{\text{O}-\text{H}}$  cu rezultate obținute comparând frecvențele  $\nu_{\text{OH}}$  și a constantelor de aciditate  $K_a$  ale acizilor, fenolilor și alcoolilor saturați [1]. Micșorarea frecvenței  $\nu_{\text{OH}}$  a acizilor față de alcooli depășește  $100 \text{ cm}^{-1}$ . La

	Acizi	Fenoli	Alcooli
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	1710	1650	1715
$\nu_{\text{O}-\text{H}}$ , $\text{cm}^{-1}$	2500	3600	3300
$K_a$	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-16</sup>
$\nu_{\text{OH}}$ med., $\text{cm}^{-1}$	3000	3600	3300

fenoli, în care există o conjugare, dar mult mai slabă, atât constanta de aciditate  $K_a$  și frecvența  $\nu_{\text{OH}}$  au valori intermediare, cum rezultă din schema de mai sus. S-a demonstrat că există o relație între  $\nu_{\text{OH}}$  și constanta de aciditate  $\text{p}K_a$  există o relație liniară [2].

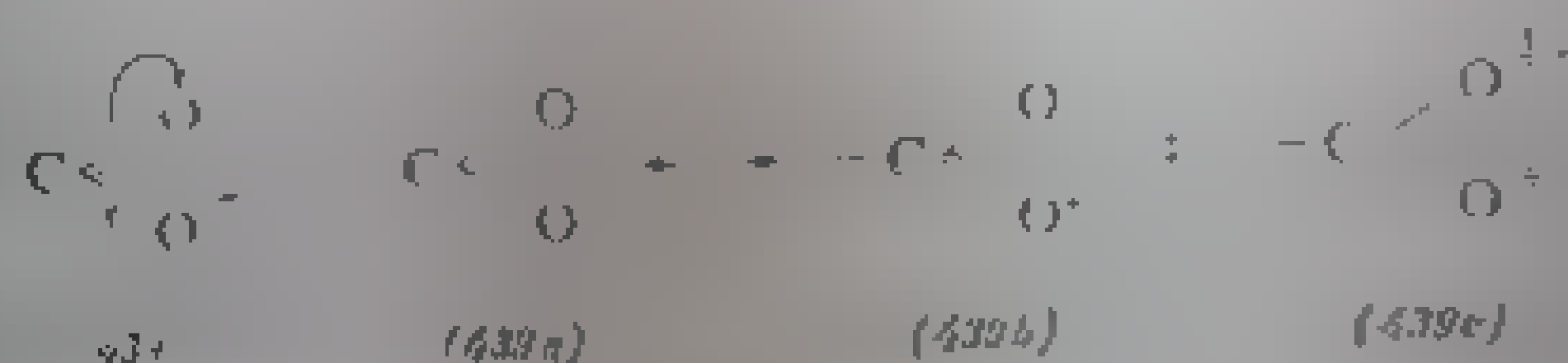
Vibrația grupei  $\text{C}=\text{O}$  din carboxil are loc cu o frecvență cu aproximativ  $40-50 \text{ cm}^{-1}$  mai mare decât în aldehide sau celone [compară (436)–(438)]. Ar

se poate aștepta ca la înlocuirea atomului de hidrogen din aldehydă cu un atom de oxigen electronegativ, cu efect  $-I$ , să aibă loc o creștere mai mare a frecvenței (în cazul extrem al fluorurilor acide  $\text{CHF}_3-\text{COF}$ , în care acționează numai efectul  $-I$  puternic, frecvența crește până la  $1872\text{ cm}^{-1}$ , deci cu  $197\text{ cm}^{-1}$ ). Creșterea relativ mică a frecvenței se explică prin efectul de conjugare, care, în acest caz, acționează în sens invers, scăzând frecvența. Astfel, este clar însă că efectul  $-I$  are o contribuție mai mare, decât în cazul aldehydelor.

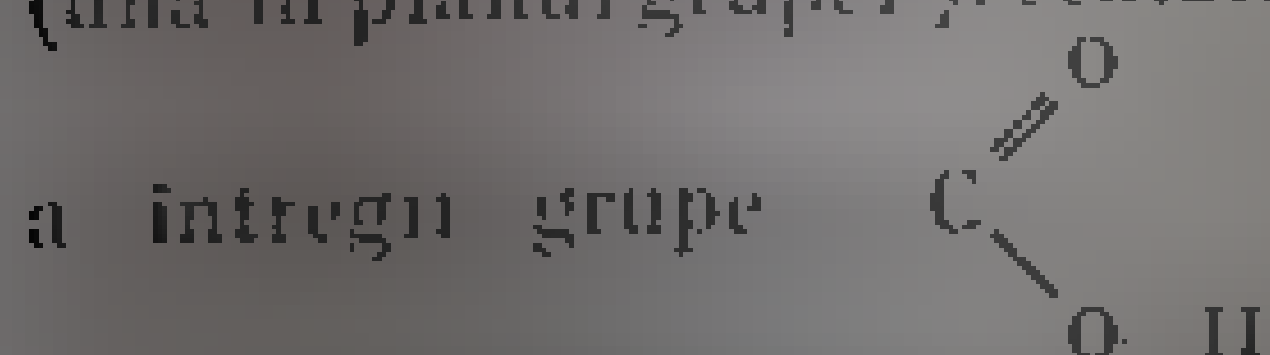


acizilor nesaturați, în care efectul de conjugare este mai pronunțat decât în cazul acizilor saturați, datorită efectului  $-I$  al legăturii  $\text{C}=\text{C}$ , se observă o scădere a frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  din  $1700\text{ cm}^{-1}$  la  $1600\text{ cm}^{-1}$  (saturat).

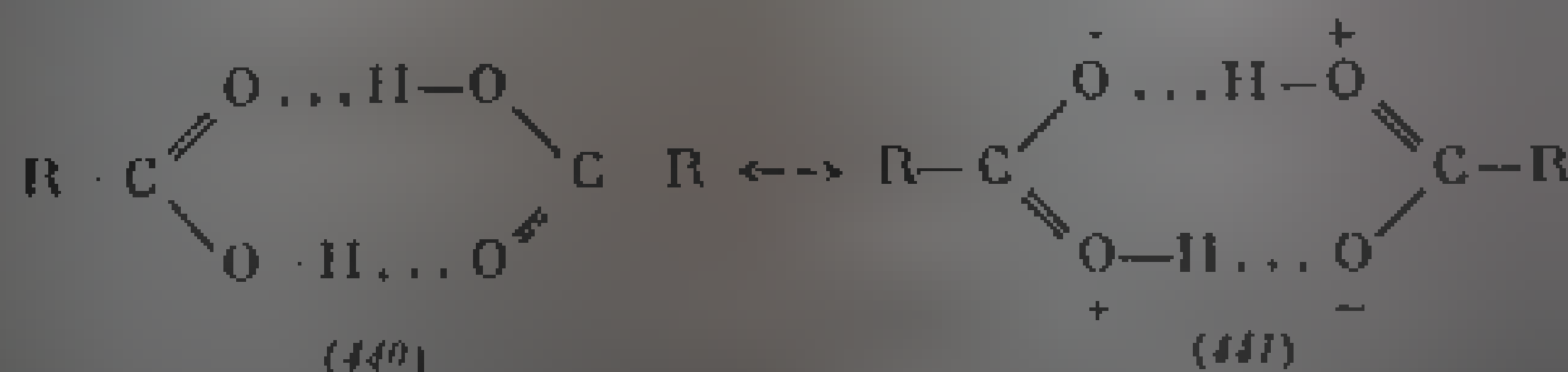
În ionul carboxilat (439), conjugarea este mai pronunțată (1745 și 1700), acțiunea ei egalizează ordinul celor două legături  $\text{C}-\text{O}$  (1300 și 1360), scăzând astfel ca un ansamblu și frecvența scade la  $1550-1600\text{ cm}^{-1}$ .



Grupa carboxil are șase moduri de vibrație: trei vibrații de valență ale legăturilor  $\text{O}-\text{H}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  și  $\text{C}=\text{O}$ , două vibrații de deformare ale legăturii  $\text{O}-\text{H}$  (una în planul grupei și cealaltă în afara acestui plan) și o vibrație de deformare a întregii grupe.



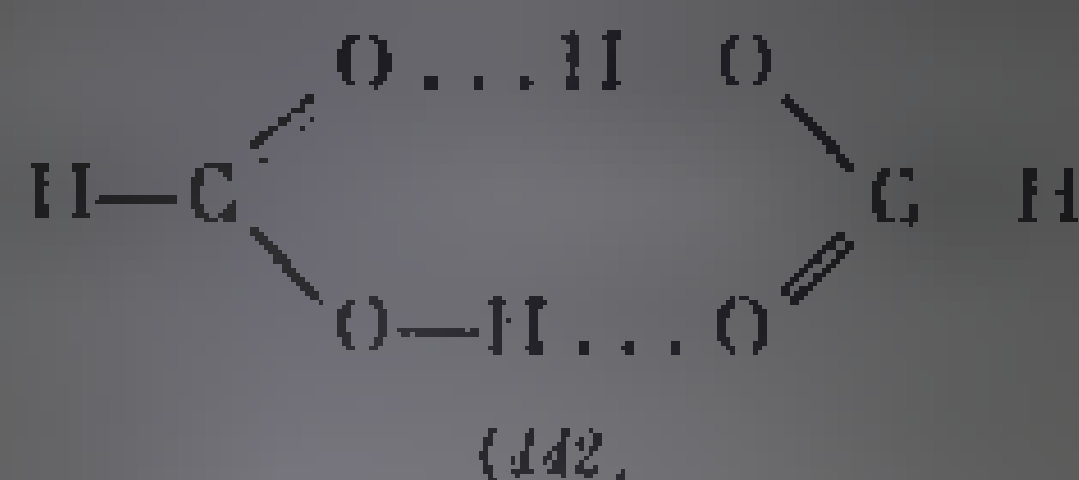
Datorită structurii sale speciale, grupa carboxil are tendința pronunțată de a se asocia prin legături de hidrogen, formând molecule de dimer (440) și (441):



Formarea acestor punți duce la mășorarea constantei de forță, respectiv a frecvenței legăturilor  $\text{C}-\text{O}$  și  $\text{O}-\text{H}$ . Scăderea foarte puternică a frecvențelor în carboxilul dimer reflectă tăria excepțională a legăturilor de hidrogen care se formează la asocierea grupelor carboxil. Aceasta se atribuie stabilizării dimerilor ciclici ai carboxilului printr-o rezonanță de tipul (440) și (441).



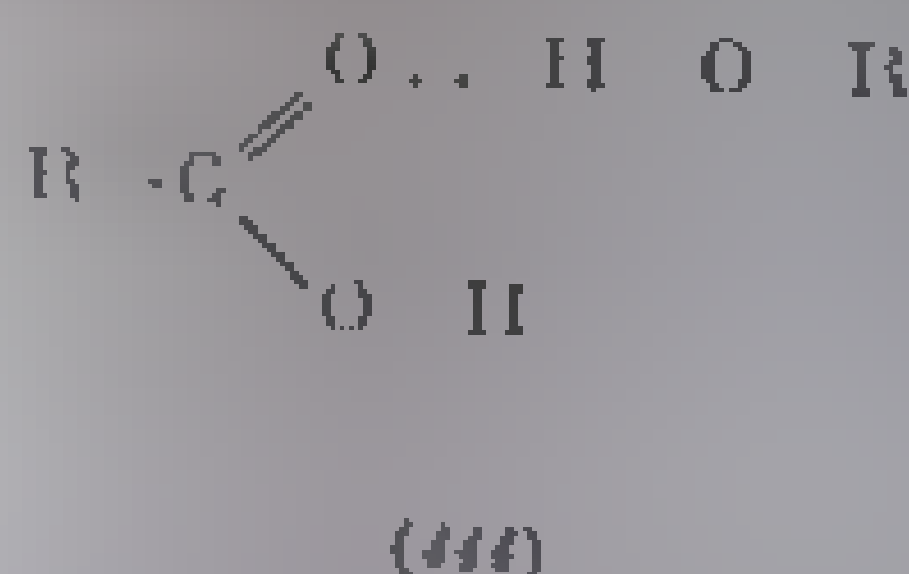
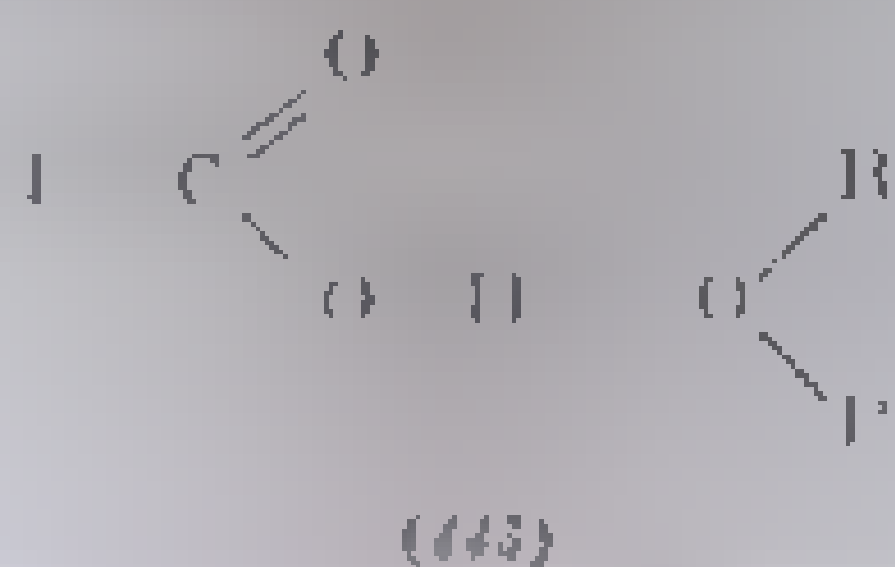
[1, 3]. De exemplu, dimerul acidului formic (442) corespunde simetriei  $C_{2h}$  [1]. Mășorarea frecvenței  $\nu_{CO}$  în structura (440) a dimerului este de circa  $50\text{ cm}^{-1}$ .



Vibrația  $\nu_{OH}$  asociat produce o bandă largă care acoperă zona  $2500 - 3000\text{ cm}^{-1}$  și la care contribuie și alte forme de asociere ale carboxilului. În stare cristalină, lichidă sau în soluții concentrate, acizii carboxilici există practic numai sub formă dimerizată. Carboxilul monomer poate fi identificat numai în soluții foarte diluate (sub  $0,01\text{ m}$  în dizolvanți nepolari) sau în stare de vapori. Deoarece majoritatea lucrărilor experimentale au fost efectuate în condiții în care acizii sînt dimerizați, frecvențele curente se referă la această structură.

Cu dizolvanții polari, acizii formează legături de hidrogen [4a, 4b] care sînt însă incomparabil mai slabe decît cele dintre două grupe carboxil; în consecință, deplasările sînt mai mici. Grupele astfel asociate au frecvențe intermediare între frecvențele carboxilului monomer și cel dimerizat.

În funcție de caracterul dizolvanțului, grupa carboxil poate participa la formarea punților de hidrogen atît prin atomul de oxigen al grupei  $\text{C}=\text{O}$  cît și prin cel al grupei  $\text{O}-\text{H}$ . De exemplu în soluție de eteri (eter etilic, dioxan, tetrahidrofuran), molecula asociată are structura (443) și frecvența medie scade la  $1735\text{ cm}^{-1}$ ; în schimb, în alcooli participă la asociere celălalt atom de oxigen (ca acceptor de proton) (444) și frecvența  $\nu_{CO}$  scade la  $1720\text{ cm}^{-1}$ .



În cazul acidului propionic frecvența medie este de  $1760\text{ cm}^{-1}$ , dar în fază de vapori, de  $1780\text{ cm}^{-1}$ ; dimerul (440) are frecvența de  $1730\text{ cm}^{-1}$  în fază de vapori și  $1710$  în dizoluant nepolar [5].

Modificările frecvenței  $\nu_{CO}$  în carboxil, datorită efectelor electronice (inductiv și de conjugare), cum și ale acțiunilor posibile dintre carboxil și diferite grupuri polare din restul moleculei, permit distingerea netă a diferitelor clase de acizi organici.

## ACIZII CARBOXILICI SATURAȚI

### 1. Valențele grupei $\text{COOH}$

a. **Vibrația de valență  $\nu_{OH}$ .** Frecvența vibrației  $\nu_{OH}$  din carboxilul monomer poate fi identificată în spectrul acizilor în fază de vapori. Exemplu: acidul acetic în soluție diluată (sub  $0,01\text{ m}$ ), în dizolvanți nepolari [6, 7]. Se observă atunci acestei vibrații o bandă în jurul frecvenței de  $3500$

$3570\text{ cm}^{-1}$  [7]. Acidul formic, în fază de vapori, absoarbe la  $3570\text{ cm}^{-1}$ , iar acidul acetic, la  $3540\text{ cm}^{-1}$  [8]. În cele mai multe cazuri, forma asociată (dimeri) persistă și în aceste condiții; prin urmare, când  $\nu_{\text{OH}}$  a carboxilului apare ca o apărare de obicei alături de banda largă a carboxilului asociat ( $2500-3000\text{ cm}^{-1}$ ).

În tabela III.160 se prezintă frecvențele  $\nu_{\text{C=O}}$  și  $\nu_{\text{OH}}$ , respectiv  $\nu_{\text{OD}}$ , din acidul acetic în monomer (vapori) și dimer (cau. s. în soluție) și din dimerul de dimeri [8].

Tabela III.160

Valori în	Frecvențele $\nu_{\text{OH}}$ și $\nu_{\text{C=O}}$ în acizii acetic și deoxiacetic					
	Monomer					
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COOD}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4$
$\nu_{\text{C=O}}$	1770	1770	1760	1760	1760	1760
$\nu_{\text{O-H}}$	3516	—	3500	3500	3500	3500
$\nu_{\text{O-D}}$	—	2653	—	2660	—	2660

Frecvența vibrației  $\nu_{\text{OH}}$  din carboxilul neasociat este mai joasă în soluție decât în fază de vapori; diferența între cele două valori poate ajunge până la  $50\text{ cm}^{-1}$ .

În stare solidă, lichidă sau în soluție concentrată, acizii carboxilici sunt asociați sub formă de dimeri (sau polimeri) [4]. În spectrul infraroșu nu apare banda de absorbție a formei monomere, ci banda lată corespunzătoare carboxilului asociat, între  $2500$  și  $3000\text{ cm}^{-1}$  [6, 7, 9]. De asemenea, în această regiune adesea se suprapun cu vibrațiile de valență ale legăturilor  $\text{C-H}$ ; de aceea, corelarea acestor benzi cu structura acizilor nu este caracteristică.

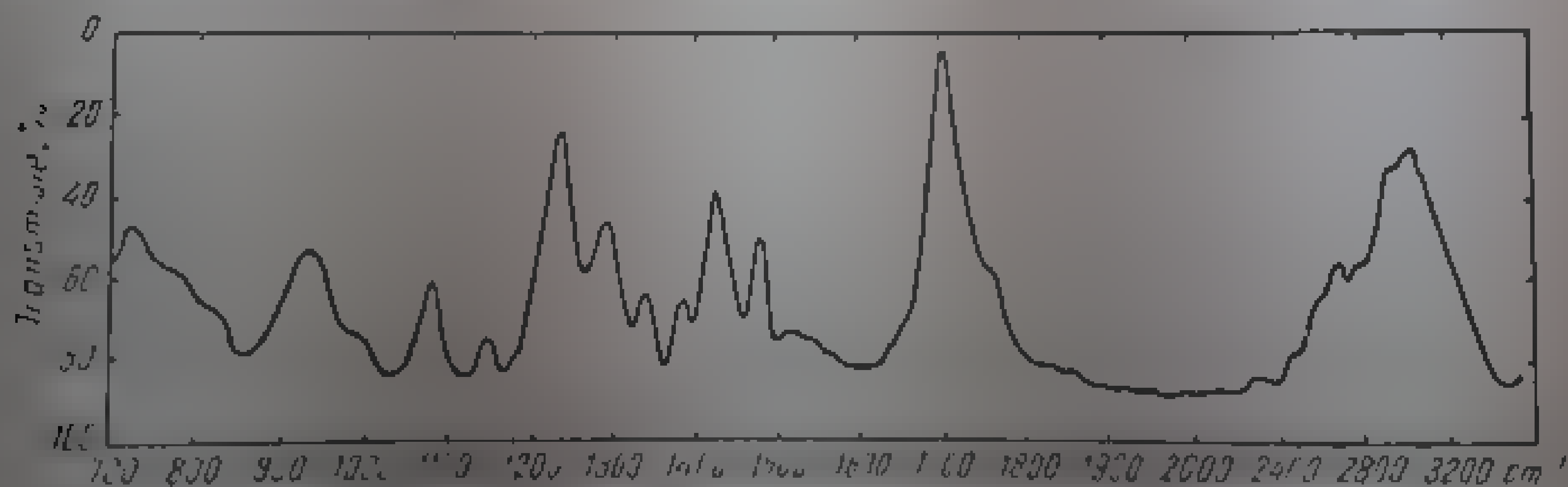


Fig. III. 91. Spectrul infraroșu al acidului propionic

Elă prezintă însă un interes practic mare. Majoritatea determinărilor fiind făcute în fază solidă, lichidă sau în soluție, această absorbție apare în orice spectru de acid și servește la identificarea grupe funcționale. În fig. III.91 se reprezintă spectrul infraroșu al acidului propionic (soluție) și în fig. III.92 cel al acidului stearic solid.

Se remarcă două aspecte caracteristice ale benzii  $\nu_{\text{OH}}$  a carboxilului asociat: deplasarea considerabilă spre frecvențe joase față de alte grupe  $\text{OH}$  asociate (de ex.: alcooli, fenoli) și numărul mare de benzi satelite, de intensități

variabile, desfășurate pe o zonă largă din spectru. Există un număr foarte mare de lucrări în care se aduc contribuții la interpretarea acestor benzi [6, 7].

Cauzele deplasării au fost arătate mai înainte. Proveniența benzilor satehite a fost interpretată în diferite feluri de diverși autori [6, 7]. Prin analogie

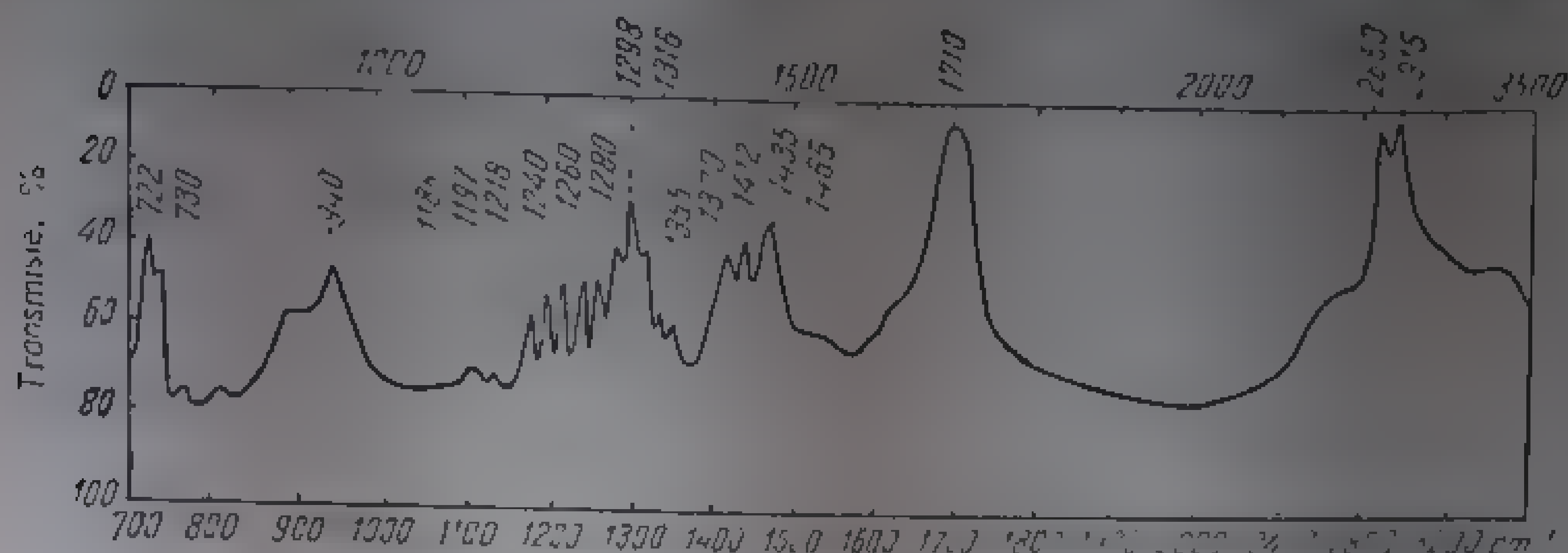
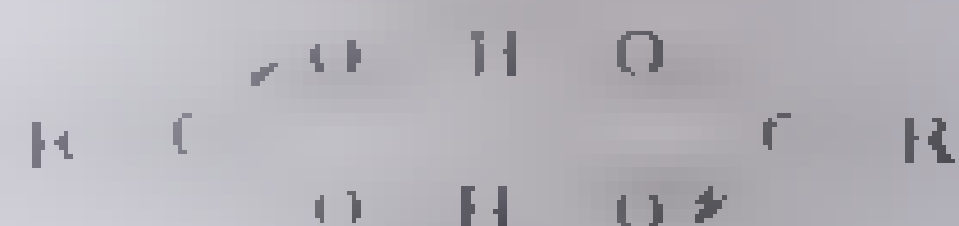


Fig. III. 92 Spectrul infraroșu al acidului stearic

cu modul de asociere a alcoolilor s-a admis că banda lată se datorește unei serii de legături de hidrogen de diferite lungimi [10]. În altă interpretare banda se atribuie unui cuplaj între vibrația fundamentală a legăturii OH și alte vibrații de frecvență mai joasă ale dimerului [11, 12]. Prin deuterare s-a arătat că benzile satehite pot fi explicate satisfăcător ca benzi de combinație ale diferitelor vibrații de frecvență joasă ale legăturilor din grupa carboxil, intensificate prin rezonanță Fermi [13]. Banda mai intensă, de la 2700  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuie unei combinații a frecvențelor cuplate C—O și O—H de la 1120 și 1300  $\text{cm}^{-1}$ ; la deuterare frecvența scade la 2100  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv 1050  $\text{cm}^{-1}$  [13].

În regiunea 2500—1500  $\text{cm}^{-1}$  apar benzi slabe, care pot fi utile uneori pentru identificarea acizilor carboxilici din seria omologă [6, 7]. În aceeași regiune se observă și benzi caracteristice formelor enolice ale esterilor  $\beta$ -cetonici [6, 7], care sunt foarte diferite [14, 15]. Compușii cu sulf (tiacolo) dau benzi ascuțite, bine conturate.

**4.42. Vibrația de valență  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .** Vibrația legăturii C=O din grupa carboxil este activă în cazul carboxilului neasociat, cât și în cazul carboxilului asociat. Deoarece majoritatea determinărilor de spectre infraroșii ale acizilor au fost efectuate în stare solidă, lichidă sau în soluții relativ concentrate în care ei nu se găsesc sub formă asociată, frecvențele discutate sunt ale carboxilului asociat sub formă de dimer. Admițând structura planară (442) cu simetrie  $C_{2h}$  a dimerului de acid formic [4,8], prezența planului de simetrie face ca numai vibrația asimetrică (445) să fie activă în infraroșu [6, 7].



(442)

1. **Forma  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (monomer).** În acizii alifatici saturați, în stare de vapori sau în soluții diluate (sub 0,01 m), s-a atribuit acestei vibrații o bandă

cu frecvență medie de  $1790\text{ cm}^{-1}$  [18], respectiv  $1760\text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CS}_2$  și  $\text{CCl}_4$ ) [9,16]. Absorbția formei monomere a acizilor formează în starea de vapori un pic la  $1794\text{ cm}^{-1}$  [18]. Raportul intensității benzilor monomere la o anumită temperatură crește cu temperatura. De exemplu, acidul acetic în faza de vapori, la  $20^\circ\text{C}$ , prezintă două benzi; una la  $1735\text{ cm}^{-1}$  atribuită carboxilului dimerizat și o altă, la  $1785\text{ cm}^{-1}$ , atribuită formei monomere; la  $60^\circ\text{C}$  are loc o intensificare a benzii cu frecvență înaltă ( $1794\text{ cm}^{-1}$ ) fapt care demonstrează creșterea proporției de monomer la ridicarea temperaturii [18, 19]. Variații similare au loc și la alți acizi.

La mulți acizi carboxilici, în soluție diluată în dizolvanți nepolari ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ), se poate observa o bandă slabă la aproximativ  $1760\text{ cm}^{-1}$ , alături de banda intensă a dimerului de la  $1710 \pm 8\text{ cm}^{-1}$  [15, 19, 20]. Poziția exactă a benzii  $\nu\text{C=O}$  monomer depinde atât de natura acidului, cât și de natura dizolvanțului. În dizolvanți polari, frecvența scade datorită legăturilor de hidrogen între grupa carboxil și dizolvanț. În soluții eterice, de exemplu în dioxan (fig. III.93), frecvența este de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , cu  $25\text{ cm}^{-1}$  mai joasă decât în dizolvanți nepolari [5]. În soluții alcoolice, legăturile de hidrogen, mai puternice, de tipul  $>\text{C=O} \cdots \text{H-OR}$ , duc la o scădere mai pronunțată ( $35-40\text{ cm}^{-1}$ ) a frecvenței [20, 21].

Variația intensității celor două benzi monomer-dimer la diferite concentrații a servit la determinarea constantei de echilibru [22, 23].

2. *Frecvența  $\nu\text{C=O}$  din carboxilul dimer.* În stare cristalizată, în film lichid sau soluții concentrate, spectrele acizilor carboxilici prezintă numai o singură absorbție, și anume a carboxilului asociat dimer.

Acizii monocarboxilici alifatici saturați au frecvența medie de  $1710 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  [18-20, 24]. Frecvența variază în funcție de condițiile experimentale. La trecerea de la lichid la starea cristalină, frecvența  $\nu\text{C=O}$  scade cu  $10-26\text{ cm}^{-1}$  [21, 25]. O comportare deosebită are acidul acetic, la care măsurarea frecvenței  $\nu\text{C=O}$  la trecerea de la lichid la starea cristalină este de  $61\text{ cm}^{-1}$  [25]. În tabela III.161 sunt redată frecvențele câtorva acizi monocarboxilici saturați în stare lichidă și în stare cristalină.

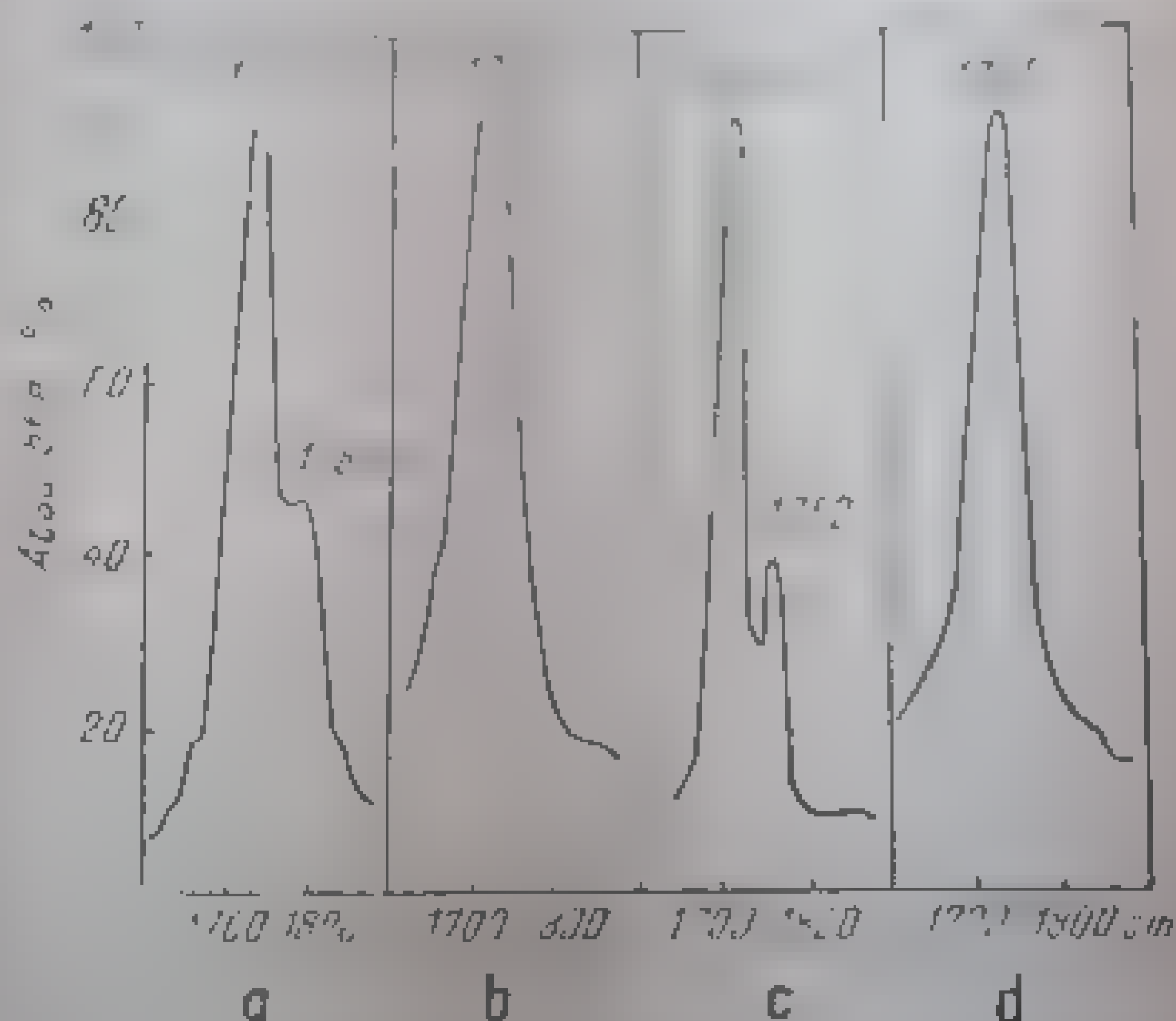


Fig. III. 93. Spectrul infraroșu al acidului propionic în regiunea  $\nu\text{C=O}$ .

a — vapori ( $+30^\circ\text{C}$ ); b — film lichid; c — soluție 0,5 m în  $\text{CCl}_4$ ; d — soluție în dioxan.

Tabela III.161

Frecvența  $\nu\text{CO}$  în acizii monocarboxilici [25]

Acidul	Formula	$\nu\text{C}=\text{O}$ , $\text{cm}^{-1}$		$\Delta\nu$ $\text{cm}^{-1}$	Soluție $\text{CS}_2, \text{CCl}_4$
		lichid	cristalin		
Acetic	$\text{CH}_3-\text{COOH}$	1715	1651	-61	1710 ± 10
Propionic	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1725	1730, 1710 <sup>1</sup>		
Butiric	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	1720	1740, 1705		
Valeranic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	1722	1722	0	
Capronic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	1721	1710	11	
Octanolic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	1721	1710	11	
Captilic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	1722	1702	20	
Nonanolic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	1726	1700	-26	
Caprinic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	1716	1705	-11	
Dodecanolic	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	1720	1705	-15	

<sup>1</sup> Umăr

Acidul stearic are aceeași frecvență ( $1698\text{ cm}^{-1}$ ) în stare solidă și film lichid [26].

În seria acizilor alifatici superiori cu catene între 11 și 21 atomi de carbon s-a observat o alternanță a frecvenței  $\nu\text{C}-\text{O}$  între termenii cu număr par și cei cu număr impar de atomi de carbon. Acizii cu număr par de atomi de carbon ( $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{20}$ ) au absorbția maximă la  $1698-1701\text{ cm}^{-1}$ , iar acizii cu număr impar ( $\text{C}_{17}$ ,  $\text{C}_{19}$ ,  $\text{C}_{21}$ ), la  $1705\text{ cm}^{-1}$  [26]. La termenii inferiori nu se observă astfel de alternanțe (tabela III.161) [25].

Ramificarea catenei în poziția  $\alpha$  față de grupa carboxil micșorează frecvența legăturii  $\text{C}=\text{O}$ . Grupele metil, ca efect  $-I$  (respingătoare de electroni), provoacă o micșorare a ordinului dublei legături din carboxil și, în același timp, o întărire a legăturii  $\text{O}-\text{H}$ . Scăderea frecvenței este paralelă cu micșorarea constantei de disociere a acestor acizi [27, 28]. În tabela III.162 s-au redat frecvențele  $\nu\text{CO}$  și constantele de disociere ale unor acizi acetici  $\alpha$ -substituiți.

Tabela III.162

Frecvențe  $\nu\text{CO}$  în acizii acetici  $\alpha$ -substituiți [28,29]

Acidul	$\left[ \begin{array}{c} \nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1} \\ \text{în } \text{CCl}_4 \end{array} \right]$	$K_a \cdot 10^{-4}$	Acidul	$\left[ \begin{array}{c} \nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1} \\ \text{în } \text{CCl}_4 \end{array} \right]$	$K_a \cdot 10^{-4}$
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	1701	0,98	$\text{BrCH}_2-\text{COOH}$	1750	138
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{H})-\text{COOH}$	1705	1,10	$\text{ClCH}_2-\text{COOH}$	1736	155
$\text{CH}_3-\text{COOH}$	1715	1,80	$\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOH}$	1751	5000
$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	1715	1,80	$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{COOH}$	1764	130000

Determinarea spectrelor acizilor în pastilă de halogenuri alcaline aduce unele complicații datorita interacțiunilor ce pot avea loc între grupa carboxil a acidului și halogenura alcalină [29, 30].

Intensitatea absorbției benzii  $\nu\text{CO}$  în acizii saturați variază puțin de la un acid la altul și este, în general, mai mică la acizii alifatici decât la cei aromatici [30].





### b. Vibrațiile radicalului hidrocarbonat

În acizii alchil-carboxilici saturați, influența grupeii carboxil se manifestă numai asupra vibrațiilor grupeii  $\text{CH}_2$  din poziția  $\alpha$  ( $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ). Frecvențele caracteristice din restul catenei acizilor grași, care nu sînt influențate de lungimea catenei, sînt redată în tabela III. 165.

Tabela III. 165

Modal de vibrație	Grupa	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Modal de vibrație	Grupa	Frecvența $\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{CH}$ asim	$\text{CH}_3$	2951	Deformație CH	$\text{CH}_2$	1460
$\nu\text{CH}$ asim	$\text{CH}_2$	2926	Deformație CH	$\alpha\text{-CH}_2$	1410
$\nu\text{CH}$ sim	$\text{CH}_3$	2872	Deformație $\text{CH}_3$ asim	$\text{CH}_3$	1372
$\nu\text{CH}$ sim	$\text{CH}_2$	2853	$\gamma\text{CH}_2r$ la catene cu $n \geq 4$ grupe $\text{CH}_2$	$\text{CH}_2$	720

a. **Vibrații de valență CH.** În regiunea vibrațiilor de valență C—H, grupele  $\text{CH}_2$  produc absorbții intense la 2926 ( $\nu\text{CH}_2$  asim) și 2853  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$  sim). Grupa  $\text{CH}_3$  marginală provoacă două benzi mai puțin intense: la 2951  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_3$  asim) și 2872  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_3$  sim). Comportarea acestor benzi în catene de diferite mărimi este întru totul asemănătoare catenelor de *n*-alcani (v. acolo).

b. **Vibrații de deformație CH.** Cele patru moduri de deformație a grupelor  $\text{CH}_2$  (v. alcani) dau loc la absorbții în regiunile stabilite la *n*-alcani [26]. În cele ce urmează se menționează doar unele particularități.

Vibrația de forfecare a grupelor  $\text{CH}_2$  din catenă produce o absorbție normală între 1400 și 1470  $\text{cm}^{-1}$ . Alături de această bandă se distinge, la 1405–1410  $\text{cm}^{-1}$ , o bandă intensă atribuită vibrației de forfecare a grupeii CH adiacente grupeii carboxil [26, 33]. Această absorbție dispăre la acizii  $\alpha$ -substituiți [34, 35] sau  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați. La acizii saturați cu un număr mic de atomi de carbon, absorbția de la 1410  $\text{cm}^{-1}$  este mai intensă decît cea de la 1470  $\text{cm}^{-1}$ ; aceasta din urmă devine mai intensă la catene mai lungi de 14 atomi [34].

Vibrația de legănare în plan a grupeii  $\text{CH}_2$  ( $\gamma\text{CH}_2r$ ) produce o absorbție la 720  $\text{cm}^{-1}$ . Cu cât catenă este mai lungă, în stare solidă, banda se scurtează [24, 25, 36]. La concentrație relativă (benzi crește cu numărul de grupe  $\text{CH}_2$  din catenă) molar de extracție aparentă crește cu numărul de grupe  $\text{CH}_2$  din catenă ( $C_{41}$ ), crește treisprezece ori pentru fiecare grupă  $\text{CH}_2$ , pînă la acidul heneicosanoic ( $C_{21}$ ).

Bandă la 720  $\text{cm}^{-1}$ , ca în cazul oricărei catene de *n*-alcan. În seria acizilor mono- și dicarboxilici cu 2–12 atomi de carbon, această absorbție apare între 720–810  $\text{cm}^{-1}$  [24, 25, 36] (tabela III. 166).

c. **Caracterizarea termenilor individuali ai seriei.** Spectrele acizilor grași în soluție sau în stare lichidă sînt foarte asemănătoare între ele și nu aduc prea multe date pentru caracterizarea termenilor individuali. Anonimatul termenilor din serie este caracteristic compuşilor cu catene alcanice lungi (10–20 atomi); determinările se referă la un amestec de izomeri conformaționali.

Tabela III.166

Frecvențe $\nu(\text{CH}_2)$ în acizi carboxilici *					
$n$	Acidul ricinoleic carboxilic [10] [11] [12]	Acidul lauric [13] [14] [15]	$n$ Acidul ceirosanolic [16] [17] [18]	$n$	Acidul ricinoleic carboxilic [19] [20] [21]
	$\text{C}_{18}$ [22] [23] [24]	$\text{C}_{12}$ [25] [26] [27]	$\text{C}_{21}$ [28] [29] [30]		$\text{C}_{18}$ [31] [32] [33]
$n$					
1	812	-	822	1	812
2	719	812	719	2	719
3	711	719	728	3	711
4	727	719	720	4	727

\* După [37].

La trecerea de la starea lichidă la starea cristalină: — loc schimbări esențiale în spectrul infraroșu. S-a demonstrat, ca și la alcani, că în stare cristalină cei mai buni carbonați există în singură conformație *trans-zig-zag*. În aceste condiții, spectrele prezintă o serie de benzi caracteristice termenilor seriei omologe. La trecerea compusilor în stare cristalină benzii sunt înlocuite de benzi late, identice cu cele din spectrele de temperaturi joase. Transformările din spectre la trecerea de la starea lichidă la starea cristalină sunt influențate în mare măsură de simetrii formei pe care o reprezintă elementul. În legătură cu acest subiect interpretarea spectrală a acizilor trebuie să se țină seamă de eventualul polimorfism al acestora [38]. Fiecare modificare cristalină are un spectru distinct [25, 26, 39]. În fig. III. 94 este redat spectral acidului stearic, modificat la 3, obținut în film prin topire și răcire, alături de spectrul formelor  $\alpha$  și  $\beta$  obținute în alchil de parafină, cu acid stearic cristalizat din acetonă la 0 C [26].

În seria acizilor grași cu 2—12 atomi de carbon s-au observat aceleași fenomene. Se remarcă și în acest caz diferențe între termenii cu număr par și impar de atomi de carbon [25, 40].

În spectrele acizilor grași cristalizați, cu catene mai lungi de 12 atomi de carbon, s-a observat o progresie de benzi între 1180 și 1350  $\text{cm}^{-1}$ , caracterizată prin uniformitatea distanțelor și a intensităților. (Benzile nu apar în soluție) [26]. Acidul lauric ( $\text{C}_{12}$ ) prezintă trei benzi în acest interval: banda

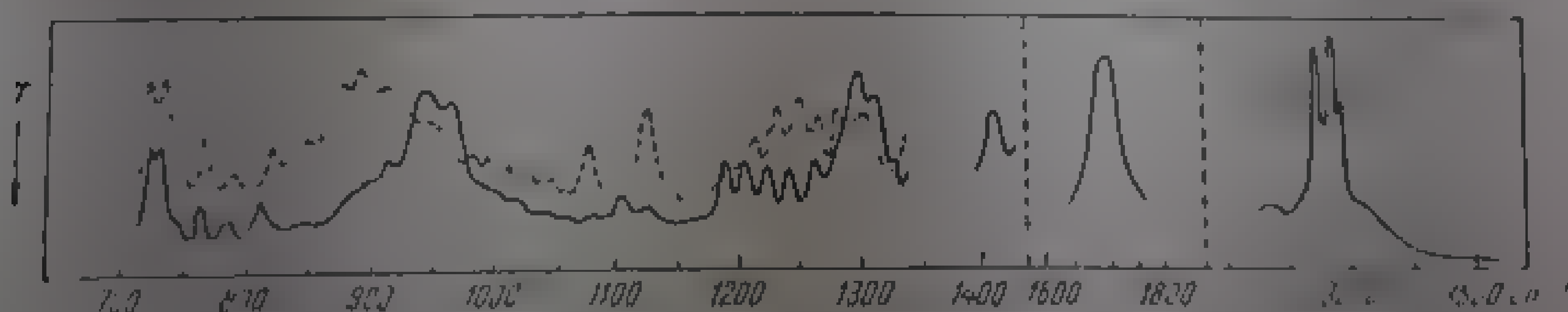


Fig. III. 94. Spectrul infraroșu al acidului stearic cristalizat.

Linia continuă — modificația 3; linia întreruptă — modificările  $\alpha$  și  $\beta$  în amestec [26].

cu frecvența cea mai mică apare la 1195  $\text{cm}^{-1}$ ; în acidul heneicosanolic ( $\text{C}_{21}$ ) apar nouă benzi, prima fiind situată la 1181  $\text{cm}^{-1}$ . Creșterea progresivă a benzilor la acizii saturați cu 12—21 atomi de carbon este reprezentată în diagrama din fig. III.17 [26]. Aspecte caracteristice s-au remarcat și la acizii inferiori [25].

La  $C_{16}$ — $C_{21}$  se pare că numărul de benzi crește cu câte o unitate pentru fiecare grupă  $CH_2$ . Deoarece regiunea de frecvență superioară se suprapune cu zona vibrațiilor de valență  $C=O$  (absorbții foarte intense), limita progresiei nu este ușor de precizat. Atribuțiile sînt aceleași ca și la  $\alpha$ -olefini, și anume: cuplaj între vibrațiile de torsionare ( $t$ ) și de legănare ( $w$ ) ale grupelor metilen adiacente. La substituția catenei, aspectul regulat al benzilor dispare. În acidul elaidic cu configurație *trans*, cele două ramuri saturate ale catenei hidrocarbonate se comportă oarecum independent și spectrul se aseamănă cu al acidului lauric [26].

d. **Acizi ramificați în poziția  $\alpha$ .** În acizii carboxilici saturați, ramificați în poziția  $\alpha$ , nu apare frecvența intensă de la  $1410\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică grupei  $CH_2$  adiacentă grupei carboxil. Se consideră caracteristică banda intensă de la  $1235\text{ cm}^{-1}$ , care apare în acizii neramificați la  $1282\text{ cm}^{-1}$ . În seria acizilor metil-hexanoici și metil-octanoici, ramificați în pozițiile 2, 3, 4 și 5, frecvența scade de la  $1235$  la  $1210\text{ cm}^{-1}$ . Poziția acestei benzi a fost corelată cu poziția ramificării catenei [34].

## B. ACIZII NESATURAȚI CU DUBLĂ LEGĂTURĂ

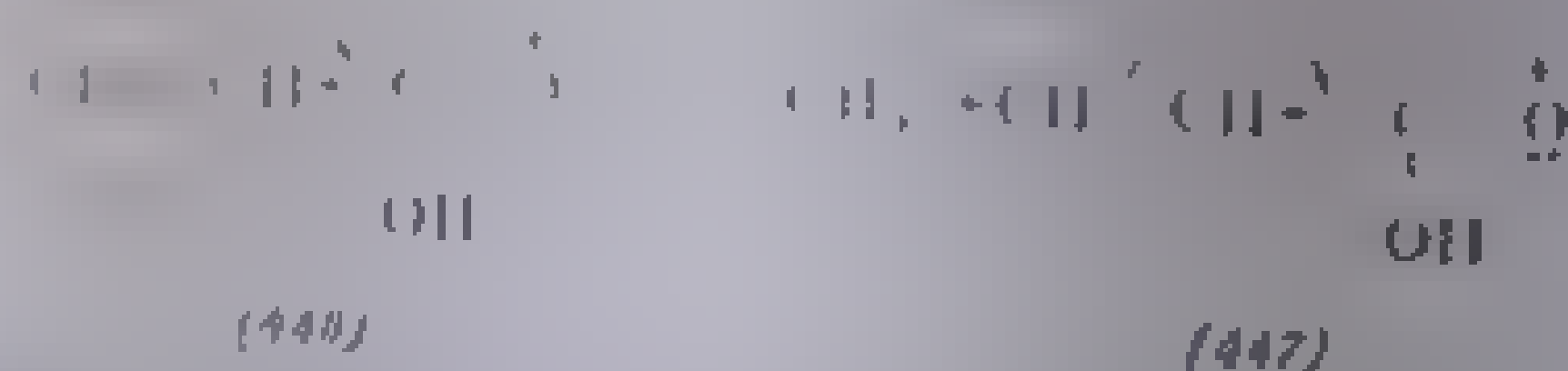
### 1. Acizi $\alpha,\beta$ -nesaturați

a. **Vibrația  $\nu C=O$ .** Frecvența medie a vibrației de valență a grupei  $C=O$  din acizii  $\alpha,\beta$ -nesaturați,  $R-CH=CH-COOH$ , este de  $1690\text{ cm}^{-1}$  în dimer și  $1718\text{ cm}^{-1}$  în monomer (în soluție diluată de  $CS_2$  sau  $CCl_4$ ) [19]. Acidul acrilic și metacrilic lichid absorb la  $1705$ , respectiv  $1700\text{ cm}^{-1}$  [9], iar termenii următori, între  $1690$  și  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

Scăderea frecvenței, față de acizii saturați corespunzători se datorește conjugării dublei legături cu grupa carboxil.

La acizii  $\alpha,\beta$ -nesaturați, efectele electronice care acționează asupra constantei de forță a legăturii  $C=O$  sînt, pe de o parte, efectul  $-I$  al dublei legături, iar pe de altă parte, efectul de conjugare, antagonist efectului  $-I$ .

Efectul  $-I$  tinde să micșoreze ordinul legăturii  $C=O$ , în timp ce efectul de conjugare acționează invers (446). Faptul că efectul de conjugare primează



rezultă și din valoarea mică a constantei de aciditate a acestor acizi [41] față de anionul  $-I$  par ( $\text{X}^-$ , Acizi halogenați<sup>+</sup>). În acidul crotonic (447), efectul

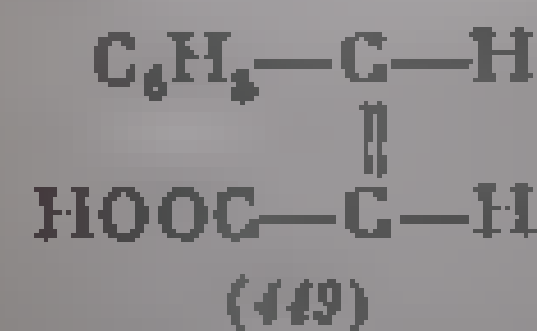
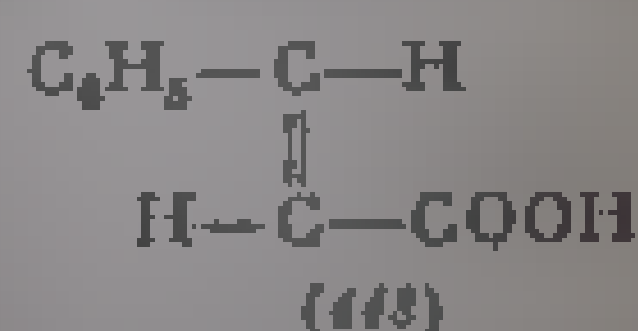
$-I$  al grupei metil accentuează efectul de conjugare micșorînd puțin mai mult ordinul legăturii  $C=O$  a cărei frecvență scade corespunzător. În acidul *trans*-emalic, conjugarea mai pronunțată scade frecvența la  $1680\text{ cm}^{-1}$  [9] (tabela III.167).

Tabela III.167

Frecvențe caracteristice (cm <sup>-1</sup> )	În acizi $\alpha,\beta$ -nesaturați		Deform. CII în afara planului C=C	
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	<i>cis</i>	<i>trans</i>
CH <sub>2</sub> =CH-COOH	1700 <sup>1</sup>			
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COOH	1691	1651	970	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH ( <i>trans</i> )	1692	1639		818
CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH ( <i>cis</i> )	1702	1639, 1615	998	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH=CH-COOH ( <i>trans</i> )	1699 <sup>2</sup>	1639, 1615	998	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH=CH-COOH ( <i>cis-trans</i> )	1699 <sup>2</sup>	1639, 1615	998	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH=CH-COOH ( <i>trans-cis</i> )	1699 <sup>2</sup>	1639, 1615	998	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH=CH-COOH ( <i>cis-cis</i> )	1691	1629, 1598		82 <sup>2</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-COOH ( <i>trans</i> )	1680 <sup>3</sup>			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-COOH ( <i>cis</i> )	1702, 1709 <sup>3</sup>			
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> -CH=CH-COOH ( <i>trans</i> )	1695 <sup>4</sup>	1653	980	
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> -CH=CH-COOH ( <i>cis</i> )		1645		825

<sup>1</sup> În stare lichidă [9].<sup>2</sup> 1699 cm<sup>-1</sup> [42]; 1713 în dioxan [9].<sup>3</sup> După [12].<sup>4</sup> După [13].

La izomerii *cis* și *trans* se observă unele mici diferențe de frecvență (Tabela III.167) care sînt mai accentuate la acizii cinamici.



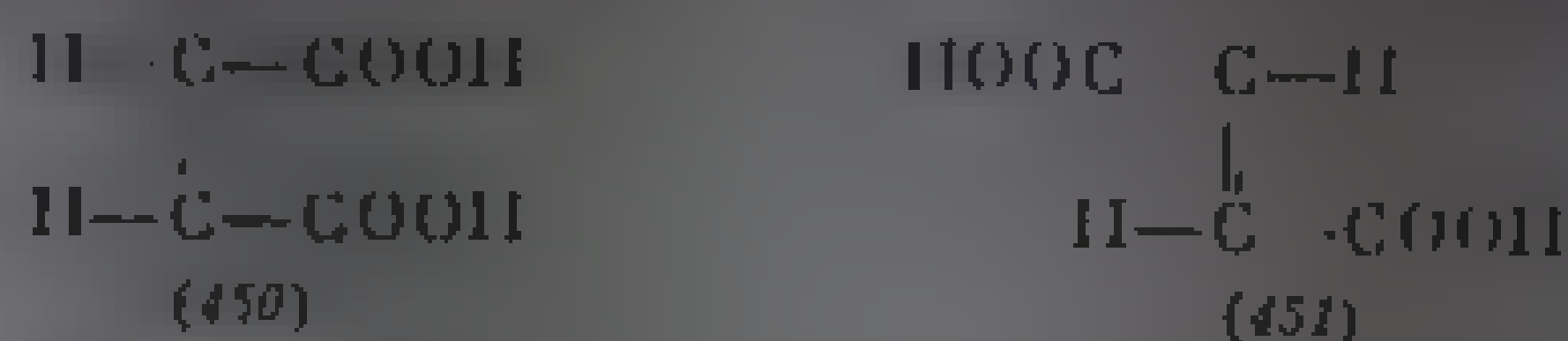
Formele *cis* (448) absorb la 1702, 1707 și 1709 cm<sup>-1</sup>, iar formele *trans* (449) la 1699 cm<sup>-1</sup> [42]. Fenomenul poate fi atribuit, parțial, unui efect steric secundar [11] care duce la dispariția conjugării în izomerii *cis* prin devierea grupei carboxil din planul legăturii duble. Această interpretare corespunde și cu aciditatea mai mare a acizilor *cis*- $\alpha,\beta$ -nesaturați față de acizii *trans*. (Prin dispariția conjugării rămîne operant numai efectul -I al legăturii C-C).

În acizii alifatici  $\alpha,\beta$ -nesaturați superiori, frecvența  $\nu_{C=O}$  este cuprinsă între 1692 și 1700 cm<sup>-1</sup> pentru ambii stereoisomeri [43, 44].

Prin extinderea sistemului de duble legături conjugate, incrementul  $\Delta\nu_{C=O}$  pentru fiecare dublă legătură în plus față de prima este din ce în ce mai mic. Fenomenul este cu totul similar celui observat la compușii carbonici  $\alpha,\beta$ -nesaturați (v. aldehide polienice). În Tabela III.167 s-au inclus și frecvențele  $\nu_{C=O}$  și  $\nu_{C=C}$  ale citorva acizi alifatici  $\alpha,\beta$ -nesaturați cu mai multe duble legături [15].

Acizii nesaturați dicarboxici, în care cele două grupe carboxil sînt direct legate de dubla legătură, au de asemenea frecvențe  $\nu_{C=O}$  mai înalte

în formele *cis* decât în izomerii *trans*. Acidul maleic (450) absorbă la  $1705\text{ cm}^{-1}$ , iar acidul fumaric (451), la  $1680\text{ cm}^{-1}$  [9].



În același sens variază și constanta de aciditate care este  $9,5 \cdot 10^{-4}$  la  $25^\circ\text{C}$  la acidul fumaric și  $112 \cdot 10^{-4}$ , în aceleași condiții, la acidul maleic [16]. (Aceeși diferență de frecvențe apare atât la acizii cisi și la esterii acizilor dicarboxilici  $\alpha, \beta$ -nesaturați).

b. **Vibrația  $\nu\text{C}=\text{C}$ .** În acizii  $\alpha, \beta$ -nesaturați, frecvența și intensitatea benzii vibrației de valență  $\text{C}=\text{C}$  servește la identificarea poziției și a configurației sterice a dublei legături față de grupa carboxil.

Acizii cu o dublă legătură în  $\alpha, \beta$  prezintă o singură bandă  $\nu\text{C}=\text{C}$  la  $1630-1660\text{ cm}^{-1}$ . Numărul de benzi se mărește la compușii cu duble legături conjugate (tabela III.167). Stereoizomerii *trans* au frecvențe  $\nu\text{C}=\text{C}$  mai înalte decât izomerii *cis* (cu  $10-20\text{ cm}^{-1}$ ). Acest fapt a servit la atribuirea configurației sterice a multor acizi  $\alpha, \beta$ -nesaturați [43, 45] (tabela III.167).

c. **Vibrația de deformare  $\text{CH}$ .** Frecvența vibrației de deformare  $\text{CH}$  în afara planului, caracteristică alchenelor, este, în stereoizomerii *trans*, de  $970-990\text{ cm}^{-1}$  și aproximativ  $820\text{ cm}^{-1}$  în izomerii *cis* [45]. Astfel în acidul *trans*-2-octadecenoic, banda vibrației de deformare în afara planului a legăturii  $\text{CH}$  apare la  $980\text{ cm}^{-1}$  în stare solidă și la  $860\text{ cm}^{-1}$  în stare lichidă; stereoizomerul *cis* are o absorbție la  $825\text{ cm}^{-1}$  [43].

## 2. Acizii nesaturați cu duble legături izolate

Spectrele infraroșii ale acizilor nesaturați cu duble legături izolate prezintă caracteristicile grupelor funcționale respective. În cele ce urmează se vor trata numai unele probleme la legătură cu acizii din grăsimi, având în vedere marele interes practic pe care îl prezintă.

În acizii nesaturați cu duble legături izolate, radicalul hidrocarbonat are în componența sa grupele funcționale  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  și  $\text{CH}_2-\text{COOH}$  (vezi 1710-10 $\text{ cm}^{-1}$ ).

În acizii nesaturați cu duble legături izolate, radicalul hidrocarbonat are în componența sa grupele funcționale  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  și  $\text{CH}_2-\text{COOH}$ .

a. **Vibrația  $\text{C}=\text{C}$ .** În acizii nesaturați cu duble legături izolate, vibrația  $\text{C}=\text{C}$  produce o absorbție slabă la  $1630-1660\text{ cm}^{-1}$ . În izomerii *trans*, banda este extrem de slabă sau nu apare deloc. În cei doi acizi stereoizomeri cu 18 atomi de carbon și o dublă legătură izolată, acidul elaidic (*trans*), acidul oleic (*cis*), acidul oleic (452), prezintă absorbția  $\nu\text{C}=\text{C}$ . La stereoizomerul *trans*, acidul elaidic (453), nu se observă o absorbție în această regiune



Prin compararea spectrelor de acizi din seria  $C_{18}$  cu una, două și trei duble legături (elaidic, oleic, linolic și linolenic) (fig. III.95) se constată o intensificarea benzilor de absorbție a numărului de duble legături. Poziția și intensitatea benzilor demonstrează configurațiile: *cis* pentru acidul oleic (452), *cis-cis* pentru acidul linolic (454) și *cis-cis-cis*, pentru acidul linolenic (455) [43, 47].

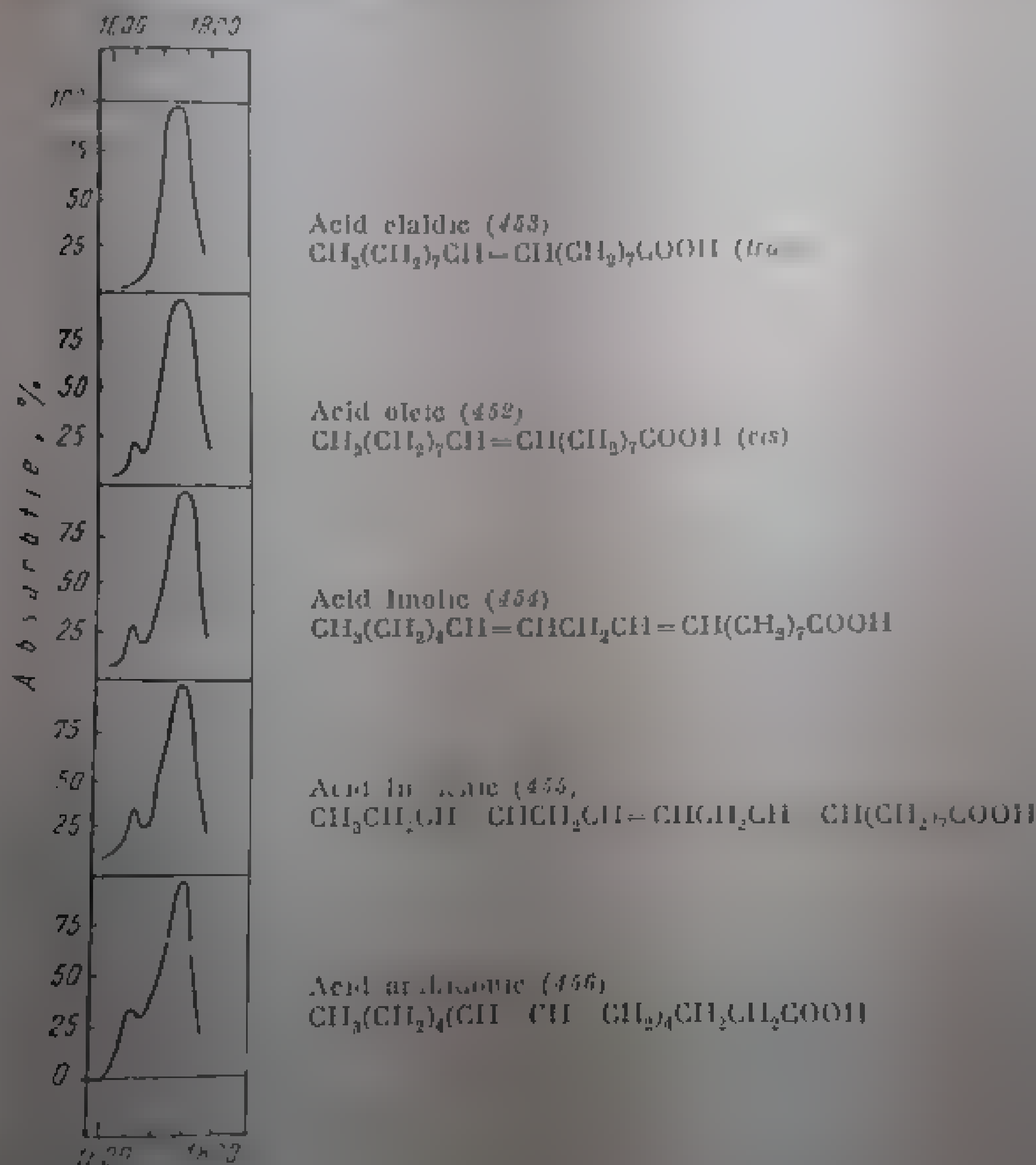


Fig. III.95 Aspectul benzii  $\nu C=C$  în acizi grași nesaturați [43].

Această absorbție nu este însă adecvată pentru lucrări analitice din cauza suprapunerii cu absorbția foarte intensă a legăturii  $C=O$ . Pentru identificarea izomeriei *cis-trans* este mai indicată banda vibrației de deformare  $CH_2$ , în afara planului, din regiunea  $960\text{ cm}^{-1}$ .

b. **Vibrații  $CH_2$ .** Pentru determinarea caracterului nesaturat sînt caracteristice atât vibrațiile de valență  $C-H$  și vibrațiile de deformare. Benzile  $\nu CH$



saturat și nesaturat pot servi la determinarea numărului de duble legături, deci a gradului de nesaturare; benzile de deformare folosesc, în afară de identificare, la stabilirea izomeriei sterice *cis-trans*.

**Vibrații de valență.** În regiunea vibrațiilor de valență  $\nu\text{CH}$ , acizii nesaturați se caracterizează prin vibrațiile legăturii  $\text{C}=\text{H}$  alchenice, care produc absorbții peste  $3000\text{ cm}^{-1}$ , și vibrațiile de valență ale grupelor  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  din partea saturată a catenei. În stereoizomerii *cis* ai acizilor cu 18 atomi de carbon din grăsimi (oleic, linolic și linolenic) vibrația de valență

$\text{CH}$  are loc cu frecvența de  $3020\text{ cm}^{-1}$ . Intensitatea acestei benzi crește proporțional cu numărul de duble legături din catenă [13]. Paralel cu creșterea intensității absorbției legăturilor  $\text{C}=\text{H}$  are loc micșorarea intensității absorbțiilor datorite grupelor  $\text{CH}_2$  ( $2920$  și  $2850\text{ cm}^{-1}$ ) și  $\text{CH}_3$  marginale ( $2920$  și  $2870\text{ cm}^{-1}$ ). Variația intensității relative a benzilor  $\nu\text{C}=\text{H}$  și  $\nu\text{CH}_2$  este utilizată la determinarea gradului de nesaturare al acizilor [13].

Notînd cu  $D.O.(A)$  densitatea optică a benzii de la  $3020\text{ cm}^{-1}$  și cu  $D.O.(B)$  densitatea optică a benzii de la  $2920\text{ cm}^{-1}$  și raportînd  $\frac{D.O.(B)}{D.O.(A)}$  la numărul de duble legături, se obține o dreaptă în cazul acizilor  $\text{C}_{18}$  cu una pînă la trei duble legături (III.96).

Acidul elaidic, stereoizomer *trans*, absoarbe în regiunea  $\nu\text{CH}$  la  $2995$ ,  $3015$  și  $3030\text{ cm}^{-1}$ ; el nu se situează pe dreaptă.

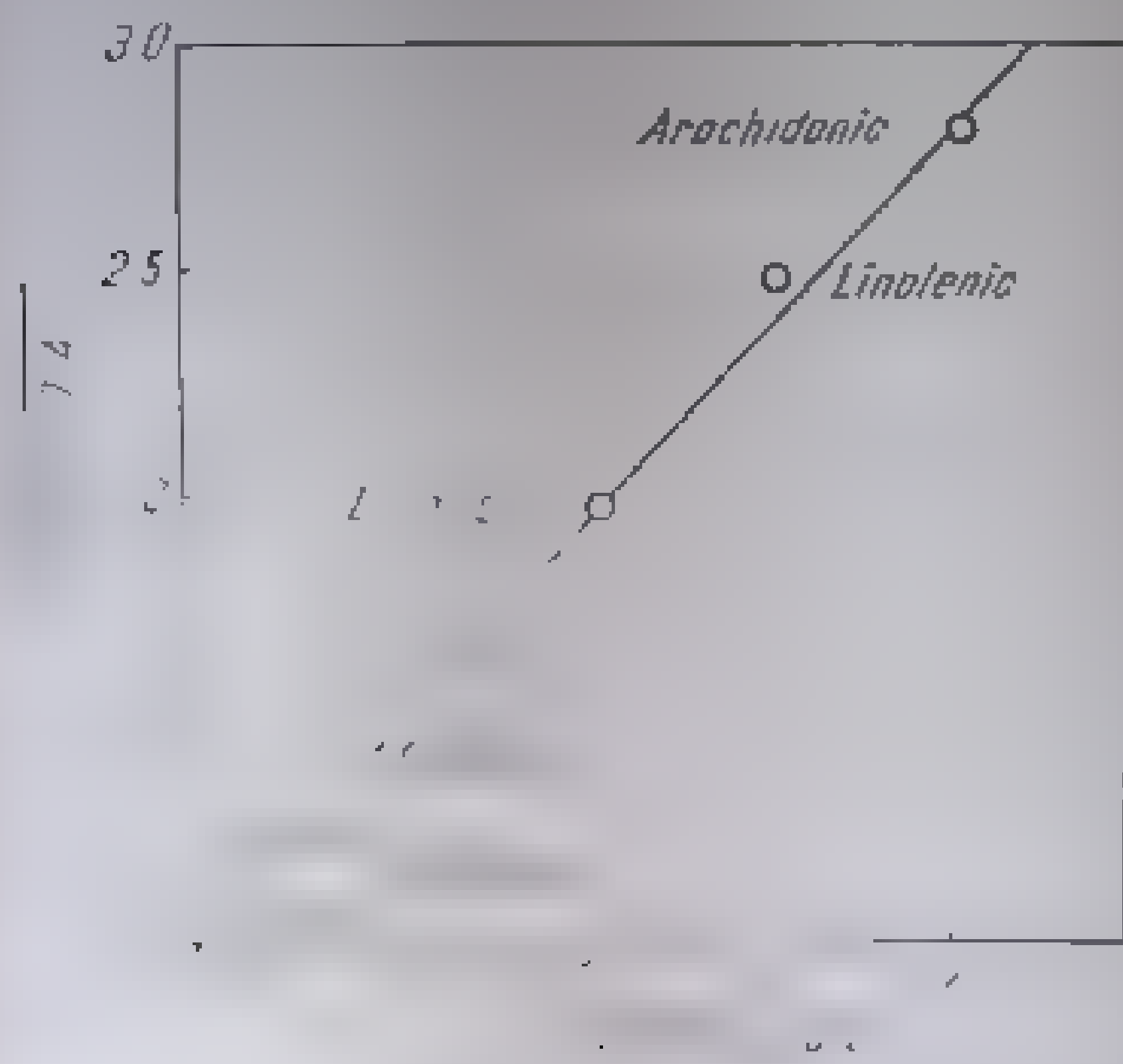


Fig. III.96. Raportul densității optice în raport cu numărul de duble legături din acizii grași nesaturați [13].

este utilizat pentru stabilirea metodei chimice clasice [17]. Metoda are aplicații importante la stabilirea izomeriei geometrice din acizii  $\text{C}_{18}$  cu mai multe duble legături din grăsimi [17, 18, 51]. În cazul linolice stereoizomeri, izomerul *trans-trans* are o absorbție la  $988\text{ cm}^{-1}$ ; stereoizomerul *cis-trans* prezintă două

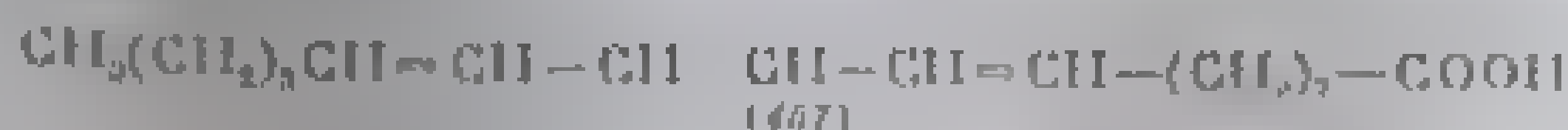
#### Vibrații de deformare $\text{C}-\text{H}$ .

Vibrațiile de deformare  $\text{C}-\text{H}$  în afara planului ale grupei  $-\text{CH}-\text{CH}-$  sînt cele mai caracteristice atât pentru stabilirea izomeriei *cis-trans* (v. cap. Alchene) cît și pentru stabilirea gradului de nesaturare. Izomerii *trans* au absorbția corespunzătoare etenelor *trans*-disubstituite, la  $965-975\text{ cm}^{-1}$ ; izomerii *cis* au o absorbție cu frecvența variabilă la circa  $690\text{ cm}^{-1}$ . În fig. III.97 se reprezintă comparativ regiunea de deformare  $\text{CH}$  din acidul oleic, elaidic și stearic; se observă că numai acidul elaidic (*trans*) are o absorbție la  $960\text{ cm}^{-1}$ .

Utilizarea benzii *trans*  $\delta\text{CH}$  în scop analitic pentru determinarea numărului de duble legături *trans*

benzi: una intensă la  $982\text{ cm}^{-1}$  și alta medie la  $930\text{ cm}^{-1}$ , stereoisomerul *cis-cis* are o absorbție foarte slabă la  $913\text{ cm}^{-1}$  [51].

La acidul  $\alpha$ -eleostearic (9 *cis* 11 *trans* 13 *trans* octadecatrienoic) (157) cu duble legături conjugate:



banda de deformare CH este de trei ori mai intensă decât la acidul elaidic [50]. Cu ajutorul acestor benzi se poate determina cantitativ compoziția amestecurilor de stereoisomeri, utilizând ca etaloan izomerii puri [52, 53].

În continuare se enumeră numai câteva dintre numeroasele aplicații practice curente: analiza necursului holecistării uleiurilor vegetale, monitorizarea oxidării, autoxidării și sicativizării grăsimilor. În ultimele procese menționate, regiunea  $3000$  ( $\nu\text{OH}$ ) este deosebit de utilă [47, 54–56].

#### ACIZI NESATURATE CU TRIPLĂ LEGĂTURĂ

În acizii acetilenici cu triplă legătură în poziția  $\alpha$ ,  $\beta$  față de grupa carboxil, frecvența  $\nu\text{CO}$  este mai joasă decât în acizii cu dublă legătură în aceeași poziție. În majoritatea cazurilor, absorbția apare între  $1680$  și  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Face excepție acizii dicarboxilici la care absorbția este puțin mai înaltă. De exemplu, acidul acetilendicarboxilic absoarbe la  $1700\text{ cm}^{-1}$  [45].

Micșorarea mai pronunțată a frecvenței  $\nu\text{CO}$  în acizii acetilenici nu își găsește explicație în efectul  $-I$  al grupei etinil (care ar duce la o mărire a frecvenței), nici printr-un efect de conjugare, mai slab în acest caz; ea trebuie pusă în legătură cu caracterul s mai pronunțat al legăturii  $-\text{C}-\text{COOH}$ , determinat de hibridizarea  $sp$  a atomului de carbon acetilenic.

Extinderea sistemului de triple legături conjugate nu provoacă o scădere progresivă a frecvenței (tabela III.168). Dacă triplă legătură este izolată de grupa carboxil, frecvența  $\nu\text{CO}$  revine la valoarea din compuși saturați.

**Vibrații  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ .** Conjugarea provoacă o intensificare a benzii  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ , ea și în cazul hidrocarbonilor acetilenici (v. acolo) [45]. Benzile apar la  $2235$ – $2260\text{ cm}^{-1}$  la compuși cu o singură triplă legătură și la  $2200$ – $2270\text{ cm}^{-1}$  la poliacetlene cu două sau trei triple legături. În acidul acetilendicarboxilic, centrosimetric, absorbția  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  nu apare.

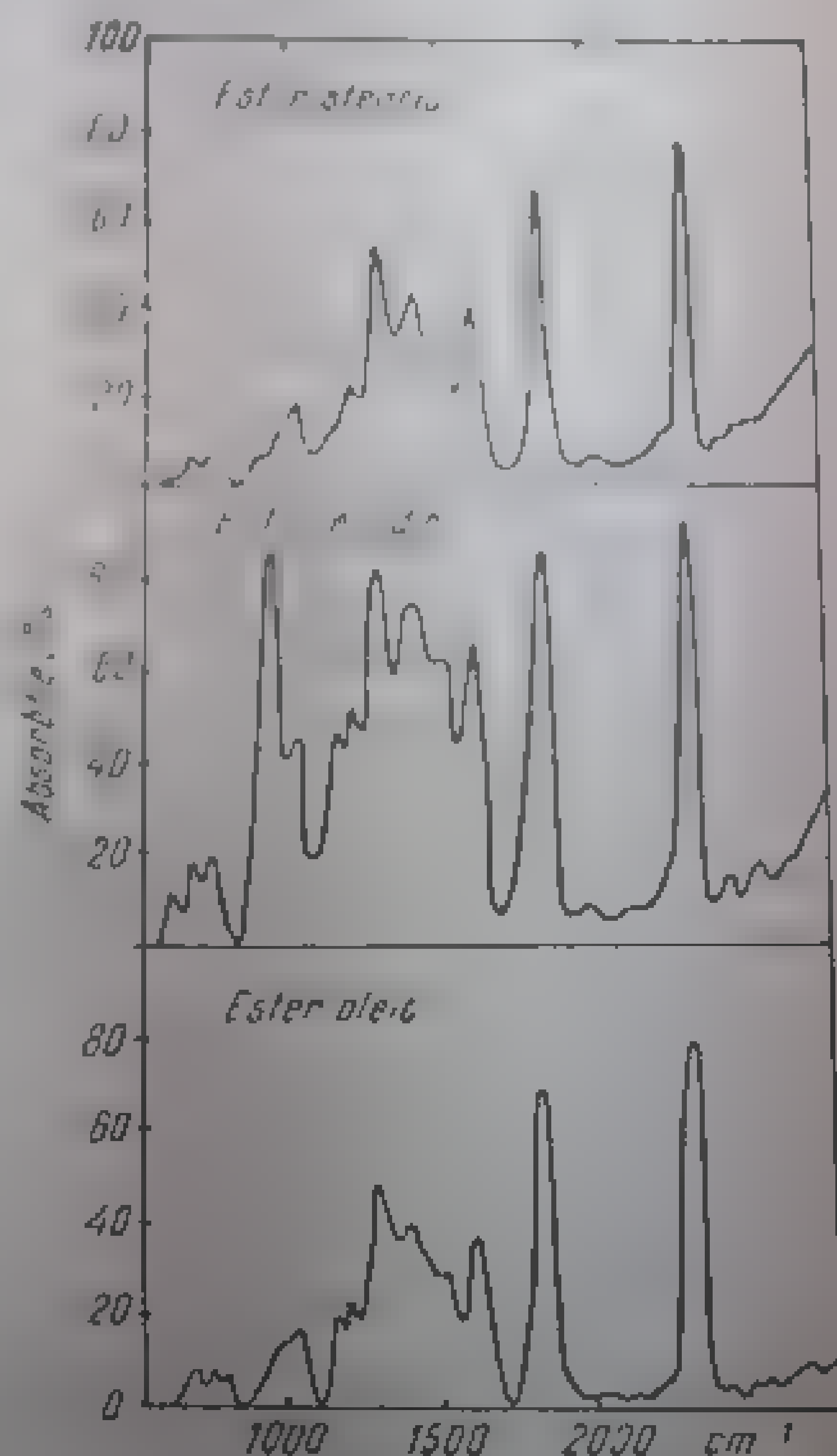


Fig. III.97. Spectrele infraroșii ale esterilor acizilor stearic, elaidic și oleic în regiunea vibrațiilor de deformare C—H

Tabela III, 168

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acizi cu triple legătură<sup>1</sup> [15]

Acidul	$\nu_{\text{C} \equiv \text{C}}$		$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$
$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOH}$	2216 <sub>m</sub>	2110 <sub>s</sub>	1684	
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOH}$	2258 <sub>m</sub>		1690	
$\text{CH}_3-(\text{C} \equiv \text{C})_2-\text{COOH}$	2270 <sub>f</sub>	2180	1688	
$\text{CH}_3-(\text{C} \equiv \text{C})_3-\text{COOH}$	2210 <sub>f</sub>	2135	1694	
$\text{C}_2\text{H}_5-(\text{C} \equiv \text{C})_3-\text{COOH}$	2200 <sub>f</sub>	2130	1684	
$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOH}$	2248	2215	1693	
$\text{HOOC}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOH}$			1700	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOH}$	2224 <sub>s</sub>	2190 <sub>f</sub>	1667	1618 <sub>s</sub>
<i>trans</i>				
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{COOH}$	2210 <sub>m</sub>		1692	1615
<i>cis</i>				

<sup>1</sup> În tetraclorură de carbon.

## D. ACIZI AROMATICI

a. **Vibrații de valență C—O.** Conjugarea grupeii carboxil cu inelul aromatic duce la o micșorare mai pronunțată a frecvențelor  $\nu_{\text{CO}}$  și  $\nu_{\text{OH}}$  decât la acizii  $\alpha, \beta$ -nesaturați. În funcție de condițiile experimentale se pot determina absorbțiile carboxilului monomer sau dimer [9, 56]. În acidul benzoic, absorbția  $\nu_{\text{CO}}$  a formei monomere (soluție diluată în tetraclorura de carbon) are loc la frecvența de  $1714 \text{ cm}^{-1}$ ; forma dimerizată absoarbe în aceleași condiții la  $1697 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvența este influențată de caracterul dizolvantului și, de aceea, între diferite determinări se observă mici diferențe. În general, în acizii benzoici substituiți în pozițiile *meta* și *para*, frecvențele vibrației  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  din carboxilul monomer sînt cuprinse între  $1737$  și  $1752 \text{ cm}^{-1}$ , iar ale dimerului, între  $1690$  și  $1709 \text{ cm}^{-1}$  [56]. Frecvența variază și cu natura substituentului; ea scade în moleculă ca substituenți donori, care prin efect  $+E$  puternic provoacă creșterea densității de electroni în atomul de carbon al grupeii  $\text{COOH}$ ;

Tabela III, 169

Relații între frecvență ( $\text{cm}^{-1}$ ) și constanta  $\sigma$ -Hammett în acizii benzoici substituiți

Solventul	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		$\sigma$ -Hammett
	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (monomer)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (dimer)	
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	1737	1709	0,600
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1740	1704	0,208
<i>p</i> -Cl	1740	1703	0,150
H	1740	1703	0,0
<i>p</i> -Br	1740	1703	0,232
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	1740	1703	0,200
<i>m</i> -Cl	1740	1703	0,173
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1740	1703	0,710
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1740	1703	0,710

în cazul substituenților care provoacă micșorarea densității de electroni la același atom (efect  $-I$  și  $-E$ ), frecvența crește. Între frecvența vibrației  $\nu_{\text{CO}}$  (și  $\nu_{\text{OH}}$ ) din carboxilul monomer sau dimer și efectul substituenților, exprimat cantitativ prin valori  $\sigma$ -Hammett [57, 58], există un paralelism care a fost demonstrat la un număr mare de acizi aromatici substituiți. Ast-

fel, în acizii benzoici substituiți în poziția *para* cu grupe caracterizate prin valori  $\sigma$ -Hammett negatve ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ), frecvențele carboxilice mai joasă se utilizează la compuși care au constanta  $\sigma$ -Hammett negativă cea mai mare ( $\text{NH}_2$ ); la valori  $\sigma$ -pozitive (scăzute), frecvența crește proporțional (Tabela III, 169) [59].

Acidul și puritatea sa a fost stabilită dintr-o frecvență  $\nu_{\text{OH}}$  și constanta de disocierie a acidului monomer [2].

Compusul substituiți în pozițiile *orto* prezintă unele particularități datorite interacțiunilor care pot avea loc între cei doi substituenți învecinați. Acidul *o*-toluic, *o*-nitro-benzic și *o*-acetoxi-benzoic au o singură absorbție  $\nu_{\text{CO}}$ . Acidul *o*-metoxic și *o*-hidroxibenzic au două absorbții pentru carboxilul monomer, în funcție de solvent și distanță față de grupul metoxic (tabelul III-170).

Tabela III-170

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acizii benzoici substituiți [56]

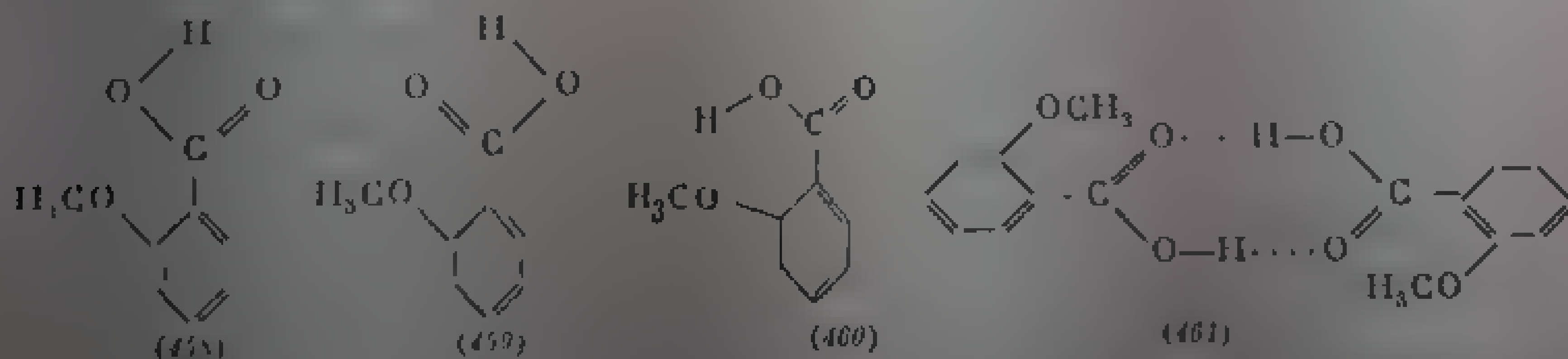
Substituentul	Monomer <sup>1</sup>	Dimer <sup>1</sup>	
	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{OH}}$
<i>meta</i>	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1711	3541
	$\text{OCH}_3$	1714	3539
	$\text{CH}_3$	1712	3540
	-	1712	3540
	Hlg (medie)	1708	3539
	$\text{NO}_2$	1702	3540
<i>para</i>	$\text{OCH}_3$	1737	3542
	$\text{CH}_3$	1740	3541
	Hlg (medie)	1745	3538
	$\text{NO}_2$	1702	3523
	-	1707	3523
<i>orto</i>	$\text{OCH}_3$	1751, 1760 <sup>2</sup>	3565
	$\text{CH}_3$	1712	3538
	Hlg (medie)	1756, 1758	3527
	$\text{NO}_2$	1700	3520
	$\text{OCOCCH}_3$	1747	3532
	-	1702	3532

<sup>1</sup> Soluție  $\text{CCl}_4$

<sup>2</sup> Umăr

<sup>3</sup> Absorbție foarte slabă.

În acidul *o*-metoxic-benzoic dublarea benzilor acidului monomer se atribuie prezenței unei forme asociate intramoleculare (460), alături de moleculele cu carboxil neasociat (458) sau (459). Conformității (460) i se atribuie absorbția cu frecvență mai joasă ( $1751 \text{ cm}^{-1}$ ); ea are intensitatea cea mai mare. Forma (459) sau (458) produce o absorbție slabă care apare ca un umăr la



$1760 \text{ cm}^{-1}$ . Dimerul cu structura (461) absoarbe la  $1702 \text{ cm}^{-1}$ . Această interpretare, bazată pe variația intensităților în funcție de dizolvant, cum și pe analogia cu alte cazuri de *orto*-efect, este preferată interpretării care se bazează pe un fenomen de rezonanță Fermi (prin analogie cu unele cetone) [60, 61].

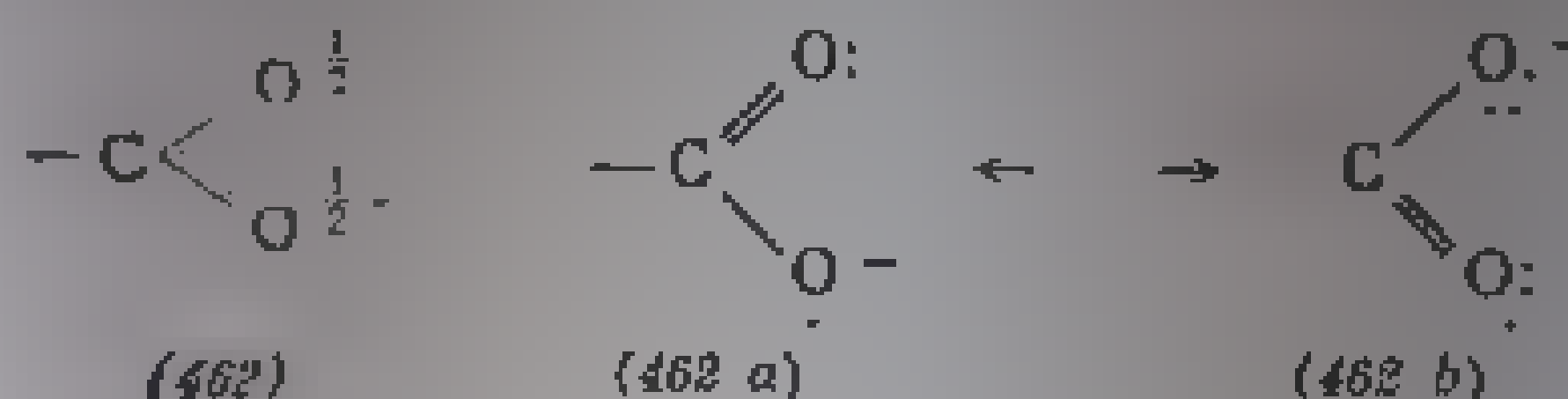
b. Alte frecvențe caracteristice ale grupeii carboxil. În acizii benzoici substituiți sînt caracteristice absorbțiile de la  $1410-1435 \text{ cm}^{-1}$  și  $915-935$

$\text{cm}^{-1}$ , atribuite cuplajului vibrației de deformare a grupei OH cu vibrația de valență C—O. În acidul benzoic, aceste vibrații produc absorbțiile de la 1120 și 935  $\text{cm}^{-1}$ . În afară de acestea, o absorbție în regiunea 1280—1300  $\text{cm}^{-1}$  (în acidul benzoic, 1287  $\text{cm}^{-1}$ ) este considerată drept caracteristică a formelor dimere [9, 28, 32].

Acizii naftalin-carboxilici absorb la 1418 și 893  $\text{cm}^{-1}$  (izomerul  $\alpha$ ) și 1427 și 913  $\text{cm}^{-1}$  (izomerul  $\beta$ ) [9, 32].

## E. IONUL CARBOXILAT

Conjugarea izovalentă (462 a, 462 b) din ionul carboxilat duce la o repartiție uniformă a electronilor între cei trei atomi (462); ordinul celor două legături se egalizează, fapt care rezultă și din valoarea distanțelor interatomice egale (1,27 Å) care este intermediară între lungimea unei legături simple C—O și a unei legături duble C=O. Frecvențele de vibrație



ale acestor legături vor avea prin urmare valori intermediare între  $\nu\text{C}=\text{O}$  și  $\nu\text{C}-\text{O}$ . Grupa  $\text{COO}^-$ , ionul carboxilat, are o vibrație de valență asimetrică, a cărei frecvență este cuprinsă între 1550 și 1610  $\text{cm}^{-1}$  și o vibrație de valență simetrică, cu frecvențe între 1300 și 1400  $\text{cm}^{-1}$ ; identificarea vibrației simetrice este mai dificilă din cauza numărului mare de benzi de altă proveniență care apar în această regiune [63].

La transformarea acizilor carboxilici în săruri alcaline, cele patru benzi ale grupei carboxil dispar fiind înlocuite de cele două benzi ale grupei  $-\text{COO}^-$ . Intensitatea benzii vibrației asimetrice este de aproximativ trei ori mai mare decât a benzii vibrației simetrice, datorită caracterului mai polar al acestei grupe [30]. Transformarea acizilor în săruri prezintă avantaj din punct de vedere pentru identificarea compuşilor care conțin aceste grupe, identificarea mai clară a vibrațiilor OH acoperite în cazul acizilor dimeri.

În tabelul III, 171 s-au dat frecvențele vibrațiilor de valență asimetrică ale grupei  $-\text{COO}^-$  în sărurile de sodiu ale unor acizi mono- și dicarboxilici alifatici măsurate în pastilă de KBr [30].

Tabela III, 171

Vibrația de valență asimetrică ( $\text{cm}^{-1}$ ) din ionul carboxilat<sup>1</sup> [30]

Acidul carboxilic	$\nu_{\text{asim}}$	Acidul carboxilic	$\nu_{\text{asim}}$
Oxalic	1418	Oxalic	1616
Malonic	1571	Malonic	1595
Succinic	1569	Succinic	1575
Glutaric	1569	Glutaric	1577
Adipic		Adipic	1576
Pimelic		Pimelic	1580

<sup>1</sup> În KBr

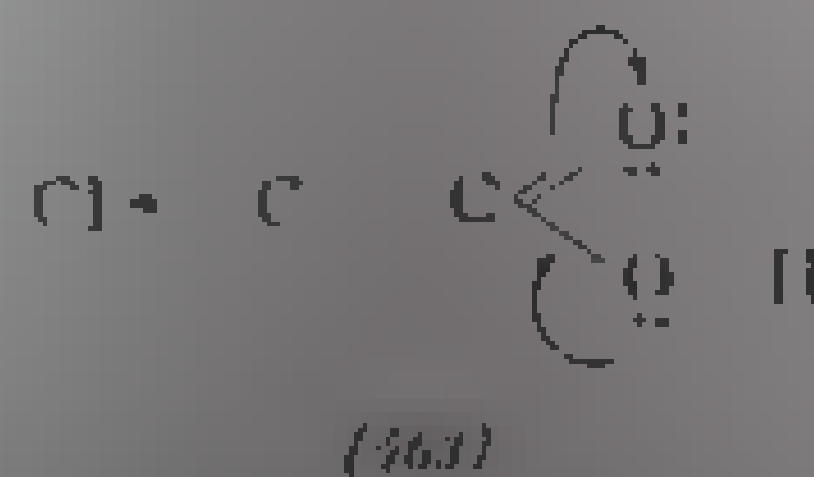
Vibrația simetrică, la aproximativ  $1400\text{ cm}^{-1}$  nu este caracteristică; natura radicalului hidrocarbonat mărește sau micșorează frecvența acestei vibrații prin efectul inductiv sau de conjugare. Benzoatul de sodiu prezintă absorbțiile ionului carboxilat la  $1549$  și  $1415\text{ cm}^{-1}$  [61]; alături de acestea apar numai absorbțiile caracteristice nucleului benzenic  $\text{C}=\text{C}$  substituit ( $3061$ ,  $1599$ ,  $714$  și  $673\text{ cm}^{-1}$ ) (v. acolo). În benzoații substituiți nucleola, frecvența variază cu natura substituentului; există și aici un paralelism între frecvență și constanta  $\sigma$ -Hammett. Schimbarea cationului provoacă o schimbare mică de frecvență. În legătură cu aceasta s-a remarcat că în benzoatul de sodiu frecvența asimetrică a ionului carboxilat scade în raport cu valența cationului mono- sau bivalent din cation [65–67].

Apariția sau dispariția benzililor  $\text{COOH}$ ,  $\text{COO}^-$  și  $\text{COO}^-$  s-a demonstrat prin tratarea sărurilor de sodiu a unor acizi cu  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}$ , respectiv  $\text{DCI}$  și apoi cu  $\text{NaOH}$ , respectiv  $\text{NaOD}$ . În soluție apoasă apar benzilii  $\text{COO}^-$  la  $1560$  și  $1410\text{ cm}^{-1}$  și benzilii  $\text{COOH}$  la  $1710$  și  $1700\text{ cm}^{-1}$ ; astfel benzilii dispar și apare absorbția  $\nu\text{C}=\text{O}$  la  $1730\text{ cm}^{-1}$ ; la retratarea cu  $\text{NaOH}$  re apare banda ionului  $\text{COO}^-$ . Deplasarea frecvenței  $\nu\text{C}=\text{O}$  la trecerea din ion este caracteristica pentru acizi și servește curent în scop analitic.

## F. COMBINAȚII CU ALTE FUNCȚIUNI ALĂTURI DE CARBONIL

### 1. Acizi halogenați

a. **Acizi alifatici.** 1. **Vibrația  $\nu\text{CO}$ .** Frecvența grupei  $\text{C}=\text{O}$  din acizii halogenați depinde de poziția pe care o ocupă atomul de halogen față de grupa  $\text{COOH}$ . În compușii  $\alpha$ -halogenați, frecvența  $\nu\text{CO}$  este mai mare decât în acizii nesubstituiți corespunzători. Această creștere se atribuie efectului  $-I$  al atomului de halogen electronegativ care provoacă o deplasare de electroni în sensul formulei (463). În structuri de acest fel, ordinul (și frecvența) legăturii  $\text{C}=\text{O}$  se mărește; în urma aceluiasi efect, tînia legăturii  $\text{O}-\text{H}$  se micșorează și frecvența  $\nu\text{OH}$  scade. Micșorarea frecvenței are loc paralel cu mărirea constantei de aciditate: între diferența  $\Delta\nu\text{OH}$  și exponentul de aciditate  $pK_a$  există o relație liniară [69]. După cum se știe, tăria efectului inductiv scade de-a lungul catenei hidrocarbonate. De aceea, la acizii halogenați cu halogenul mai îndepărtat frecvența revine la normal. De exemplu, acidul  $\beta$ -clor-propionic absoarbe la  $1710\text{ cm}^{-1}$ , ca și acidul 9-brom-stearic [26]. În schimb, acidul  $\alpha$ -clor-propionic absoarbe la  $1730\text{ cm}^{-1}$  [9].



În seria acizilor acetic  $\alpha$ -halogenați, introducerea succesivă de atomi de halogen provoacă o creștere progresivă a frecvenței pentru fiecare atom de halogen introdus; efectul este cumulativ [69–71] (tabelă 111, 172). În același sens crește și aciditatea.

În același mod au loc variații de frecvență și în stare de vapori (carboxil monomer). Acidul monoclor-acetic absoarbe la  $1794\text{ cm}^{-1}$ , la o frecvență cu circa  $10\text{ cm}^{-1}$  mai înaltă decât acidul acetic ( $1785\text{ cm}^{-1}$ ).



Deplasarea cea mai mare se înregistrează la acizii fluorurați (cu atomul de halogen cel mai electronegativ): acidul trifluor-acetic absoarbe la  $1813\text{ cm}^{-1}$  în fază de vapor: (monomer), la  $1781\text{ cm}^{-1}$  în soluție sau vapor: reci și la  $1776\text{ cm}^{-1}$  în stare lichidă (tabela III. 173) [71].

Tabela III.172

Frecvențe  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acizii  $\alpha$ -halogeno-acetici [69]

Acidul	$\nu_{\text{C=O}}$ (în $\text{CCl}_4$ )	Constanta de disociere $\cdot 10^4$
$\text{CH}_3\text{--COOH}$	1721	1,86
$\text{JCH}_2\text{--COOH}$	1721	74
$\text{BrCH}_2\text{--COOH}$	1730	138
$\text{ClCH}_2\text{--COOH}$	1736	155
$\text{Cl}_2\text{CH--COOH}$	1751	5000
$\text{Cl}_3\text{C--COOH}$	1761	130 000
$\text{F}_3\text{C--COOH}$	1776	—

Coexistența izomerilor conformaționali este pusă în evidență prin creșterea numărului de benzi. Astfel, la acidul fluor-acetic monomer, benzile de la  $1806$  și  $1783\text{ cm}^{-1}$  au fost atribuite izomerilor *anti* (*trans*) și *sin* intercalat [72, 73].

2. *Vibrații  $\nu_{\text{OH}}$* . În acidul monomer apar, între circa  $3500$  și  $3600\text{ cm}^{-1}$ , absorbțiile vibrațiilor  $\nu_{\text{OH}}$  (tabela III. 173).

La acidul  $\text{F}_3\text{C--COOH}$  (vapor: calzi) absorbția  $\nu_{\text{OH}}$  liber are loc la  $3587\text{ cm}^{-1}$  [72, 74]; în soluție diluată de tetraclorură de carbon, frecvența scade la  $3498\text{ cm}^{-1}$  [75]. În stare lichidă apare o bandă foarte largă, între  $3100$  și  $3300\text{ cm}^{-1}$ . În general,

frecvența  $\nu_{\text{OH}}$  din acizii halogenați este mai joasă decât în acizii saturați corespunzători. De exemplu, acidul triclor-acetic absoarbe la  $3504\text{ cm}^{-1}$ , iar acidul acetic, la  $3533\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela III.173

Frecvențe  $\nu_{\text{C=O}}$  și  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acizii acetici fluorurați [71]

Acidul Fluor-acetic	Monomer			Dimer			
	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{OH}}$		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{OH}}$		
	Vapor: calzi	Soluție	Vapor: calzi	Soluție	Lichid	Lichid	Vapor:
$\text{F}_3\text{C--COOH}$	1813	3498	3587	1781	1776	3280	3111—3150
$\text{F}_2\text{CH--COOH}$	1815	3520	3587	1751	1739	3210	3100—3180
$\text{FCH}_2\text{--COOH}$	1806	3520	3587	1737	1729	3310	3120—3110

a. *Acizii aromatici*. Acizii *meta*-halogeno-benzoici au frecvența  $\nu_{\text{C=O}}$  puțin mai mare decât acidul benzoic. La izomera *para*, efectul  $-I$  și  $+E$  se compensează și frecvența revine la valoarea normală (tabela III. 174).

În acizii *orto*-halogeno-benzoici se observă o dedublare a benzii  $\nu_{\text{C=O}}$  (monomer); prima componentă a dubletului are frecvența puțin mai joasă decât cea din acidul benzoic, iar componenta a doua are o frecvență considerabil mai mare. Distanța între componente este constantă (circa  $17\text{ cm}^{-1}$ ) la toți acizii *o*-halogenați; intensitatea relativă a celor două benzi se modifică în funcție de numărul de atomi de halogen [56]. În tabela III. 175 se arată frecvențele și coeficienți de extincție aparcentă ( $\epsilon^a$ ) ai absorbțiilor  $\nu_{\text{C=O}}$  în acizii *o*-F-, *o*-Cl-, *o*-Br- și *o*-J-benzoici, în soluție de  $\text{CCl}_4$  (0,0015 m). Aspectul benzilor se poate observa în fig. III. 98.



Tabela III.175

Frecvențe și intensități  $\nu_{\text{CO}}$  în acizii orto-halogeno-benzoei

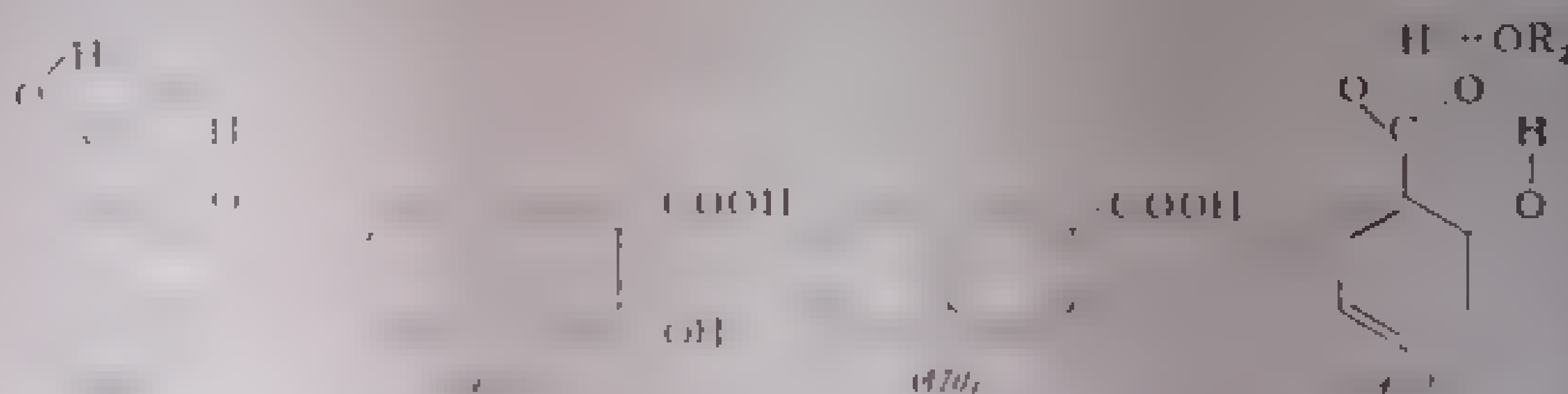
Halogenul	F		Cl		Br		I	
$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1755	1739	1756	1738	1757	1738	1753	1736 <sup>1</sup>
$\epsilon(\text{cm}^{-1})$	155	220	200	(105)	200	(95)	230	(90)

<sup>1</sup> Unăr; în paranteze, valori apreciate.

## 2. Hidroxi-acizi

Datorită efectului  $-I$ , grupa hidroxil din pozițiile  $\alpha$  ale acizilor alifatici provoacă o creștere a frecvenței grupet  $\text{C}=\text{O}$  din carboxil. De exemplu, acidul lactic absoarbe la  $1725 \text{ cm}^{-1}$  [9]. Din cauza posibilităților de a se forma legături de hidrogen inter- și intramoleculare, în cazul în care cele două grupe funcționale se află în poziții adecvate, spectrele infraroșii ale hidroxi-acizilor reprezintă speciile moleculare rezultate în urma interacțiunilor care au loc între cele două grupe.

Sînt caracteristice deplasările mari spre frecvențe joase în cazul acizilor aromatici disubstituiți în poziții învecinate. Prin formarea de legături de hidrogen intramoleculare, stabilizate printr-o conjugare chelatică, frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  scade pînă la  $1650-1680 \text{ cm}^{-1}$ . De exemplu, acidul salicilic (468) absoarbe la  $1665 \text{ cm}^{-1}$  în stare solidă și la  $1680$  în soluție de dioxan; în acidul 3-hidroxi-naftalin-2-carboxilic (469) frecvența este cu  $35 \text{ cm}^{-1}$  mai scăzută decît în acidul naftalin-2-carboxilic (470) [9].



0,0015 m de acid salicilic în tetraclorură de carbon absoarbe la  $1698 \text{ cm}^{-1}$  (monomer chelatizat) și la  $1663 \text{ cm}^{-1}$  (dimer). Distanța între cele două grupări este de  $35 \text{ cm}^{-1}$ , evident mai mică decît în acizii nechelatiizați ( $\Delta\nu = 15 \text{ cm}^{-1}$ ). În spectrele acidului salicilic în soluții eterice apar numai două benzi caracteristice (471) în care grupa  $\text{OH}$  este asociată cu molecule de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade la  $1679 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu_{\text{CO}} = 16 \text{ cm}^{-1}$ ) corespunzător deplasării din acidul benzoic ( $\Delta\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$ ) [56, 76]. În aceste condiții, melnchilic acidul salicilic se deshidr. Substituenții din melul benzene în pozițiile 3 și 6, precum și în melul chelatic, influențează frecvența grupet  $\text{CO}$ . La acidul salicilic substituit s-a constatat un paralelism între deplasarea frecvenței și volumul substituentului din poziția 6 (tabela III.176).

Tabela III. 176

Frecvențe  $\nu_{CO}$  și  $\nu_{OH}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în acizi alchil-salicilici

Substituentul	$\nu_{C=O}$		$\nu_{OH}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{OH}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Monomer	Dimer		
(H)	1698	1663		1
3-Metil	1695	1660	3530	1
3-terț-Butil	1691	1657	3530	1670
6-Metil	1686	1650	3517	1667 (1660) <sup>1</sup>
3-Metil-6-izopropil	1677	1640	3513	1657

<sup>1</sup> Soluție diluată în  $\text{CCl}_4$ 

Frecvența cea mai înaltă se întâlnește la compusul 3-alkil-salicilic și se datorește efectului inductiv al grupului  $\text{COOH}$  în poziția 3, care este mai mare (3- și 6-terț-butil-derivați) mășorează sensibil frecvența prin favorizarea sterică a conjugării chelatice (micșorarea distanței  $\text{OH}\cdots\text{O}$ ).

Frecvența  $\nu_{OH}$  din acizii salicilici neasociați este de 3530  $\text{cm}^{-1}$  și este independentă de substituenții alkil din pozițiile 3, 4 și 5, dar scade la 3513–3519  $\text{cm}^{-1}$  în 6-alkil-derivați [76, 77].

Hidroxi-acizi cu grupa  $\text{OH}$  în poziția  $\gamma$  sau  $\delta$  formează lactone interne, în aceste cazuri, frecvența  $\nu_{CO}$  corespunde melului lactonei respectiv (v. lactone).

### 3. Acizi $\alpha$ -carbonilici

În spectrele acizilor  $\alpha$ -cetonici se remarcă o creștere a frecvenței  $\nu_{C=O}$  atât în grupa carboxil cât și în grupa carbonil, datorită efectelor  $I$  ale ambelor funcțiuni.

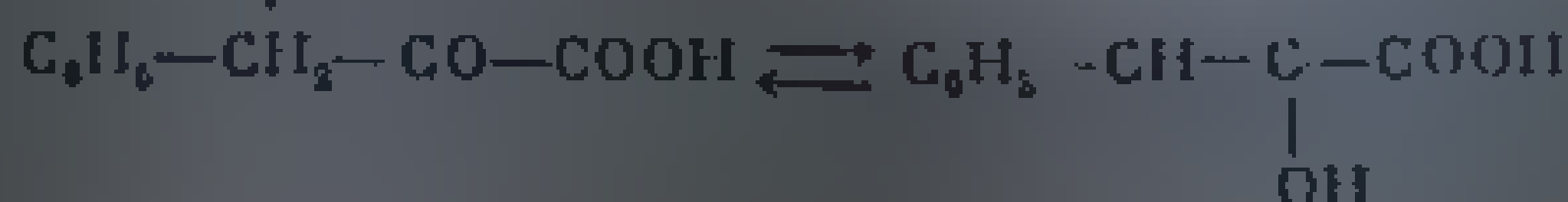
În funcție de condițiile experimentale, spectrele prezintă benzile carboxilului monomer sau dimer [78, 79] (tabela III. 177).

Tabela III. 177

Frecvențe caracteristice în acizi  $\alpha$ -cetonici [78]

Acidul	Soluție în $\text{CCl}_4$			Lichid
	$\nu_{C=O}$ dimer	$\nu_{CO}$ monomer	$\nu_{OH}$	$\nu_{CO}$ dimer
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{COOH}$	1725	1700	3430	1725
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-\text{COOH}$	1721	1788	3428	1730
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CO}-\text{COOH}$	1717	1786	3425	1730

În acidul fenil-piruvic, enolizarea complică spectrul: banda  $\nu_{C=O}$  carbonilică dispare și este înlocuită de o absorbție la 1717  $\text{cm}^{-1}$ , atribuită grupei carboxil din acidul  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturat.

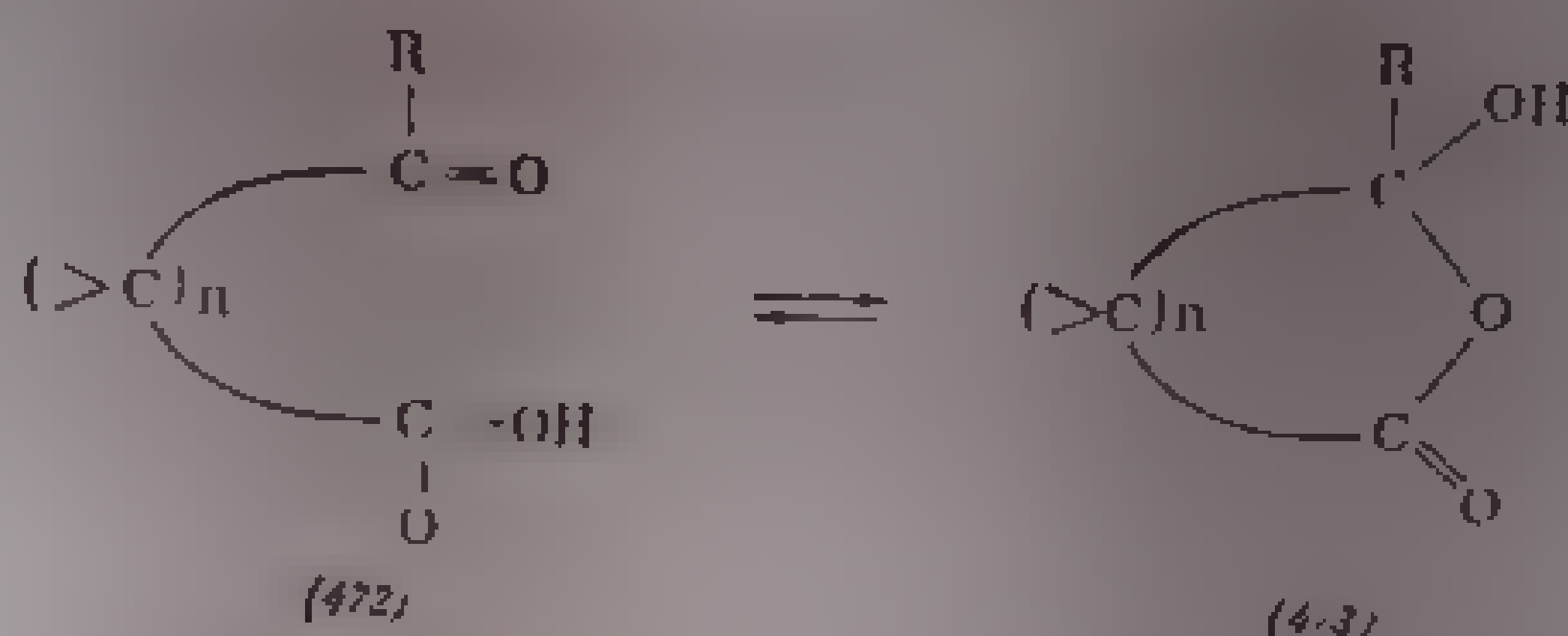


Grupa OH din carboxilul monomer absoarbe la aproximativ  $3430\text{ cm}^{-1}$ . Frecvența este mai joasă decât în acizii saturați. Aceasta corespunde cu creșterea frecvenței  $\nu\text{CO}$ , ca rezultat al efectului  $-I$  al grupei CO. Același efect se remarcă și la acizii  $\alpha$ -halogenați.

Acizi  $\beta$ -carbonilici - v. Esteri.

### 1. Acizi $\gamma$ -carbonilici

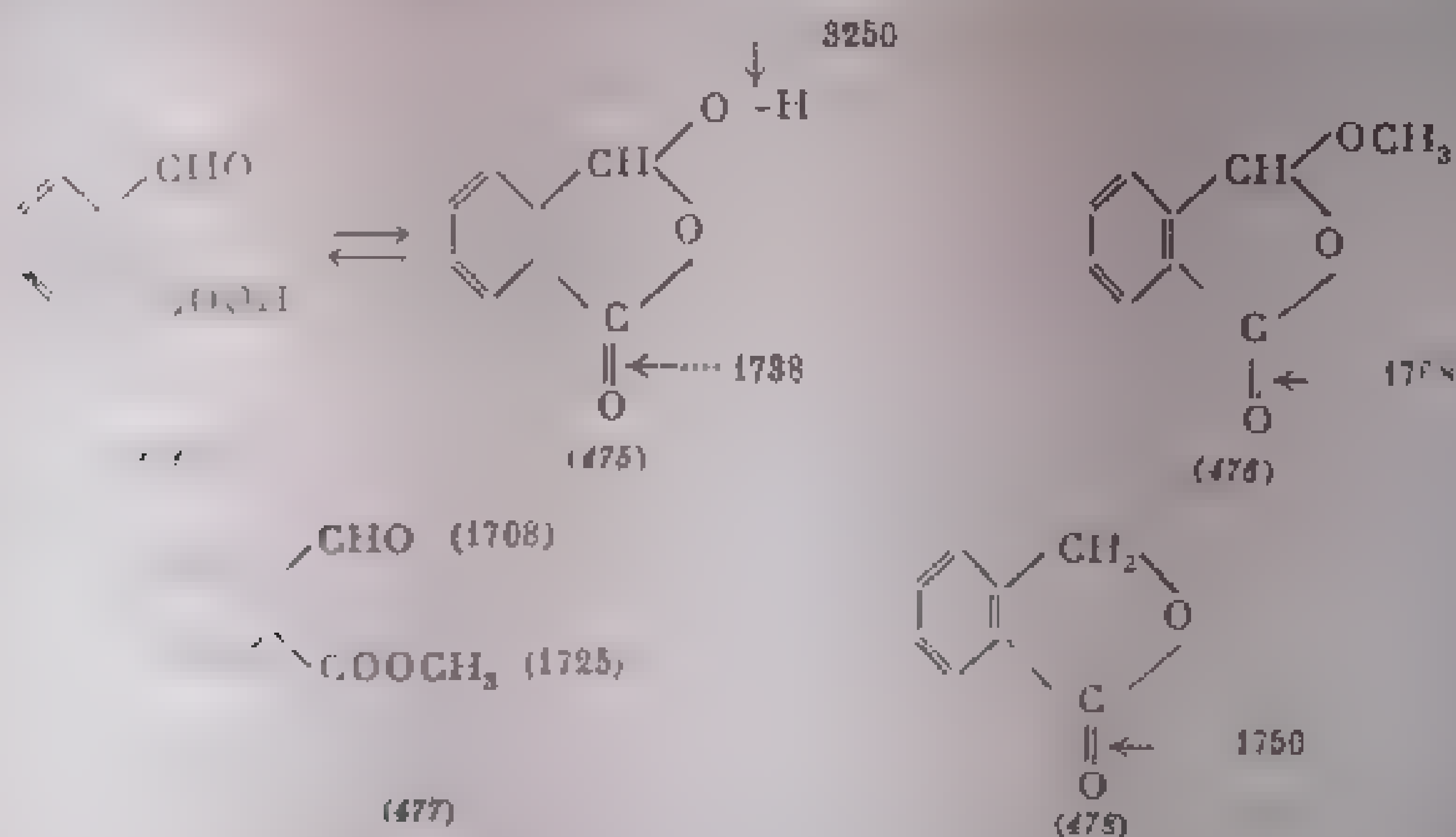
La interpretarea spectrelor acestei clase de compuși trebuie să se țină seamă de tautomeria  $\text{inel} \rightleftharpoons \text{catenă}$  (472)  $\rightleftharpoons$  (473) posibilă în astfel de structuri.



În forma cetonică (472), frecvențele vibrațiilor  $\nu\text{C}-\text{O}$  ale grupelor carbonil și carboxil sînt cele corespunzătoare compușilor monofuncționali respectivi. În spectrele infraroșii apar două absorbții  $\nu\text{C}-\text{O}$  [15, 80-83].

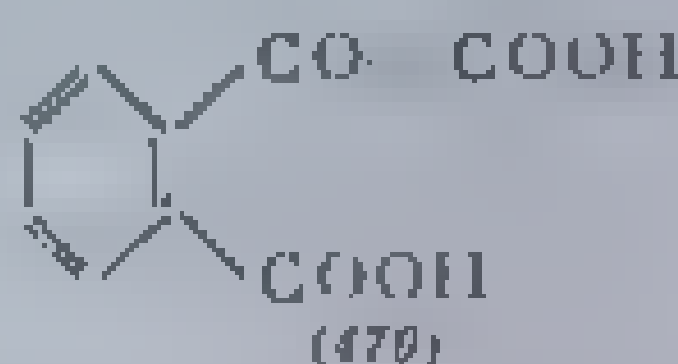
Forma hidroxi-lactonică (lactol) se caracterizează printr-o singură absorbție  $\nu\text{CO}$ , corespunzătoare inelului  $\gamma$ -lactonic (473); absorbțiile grupei carboxil dispar fiind înlocuite de absorbțiile hidroxilului alcoolic [17].

În acidul o-ftalaldehidic (474) și esterii săi (476, 477) absorbțiile corespunzătoare ( $\text{cm}^{-1}$ ) sînt următoarele:



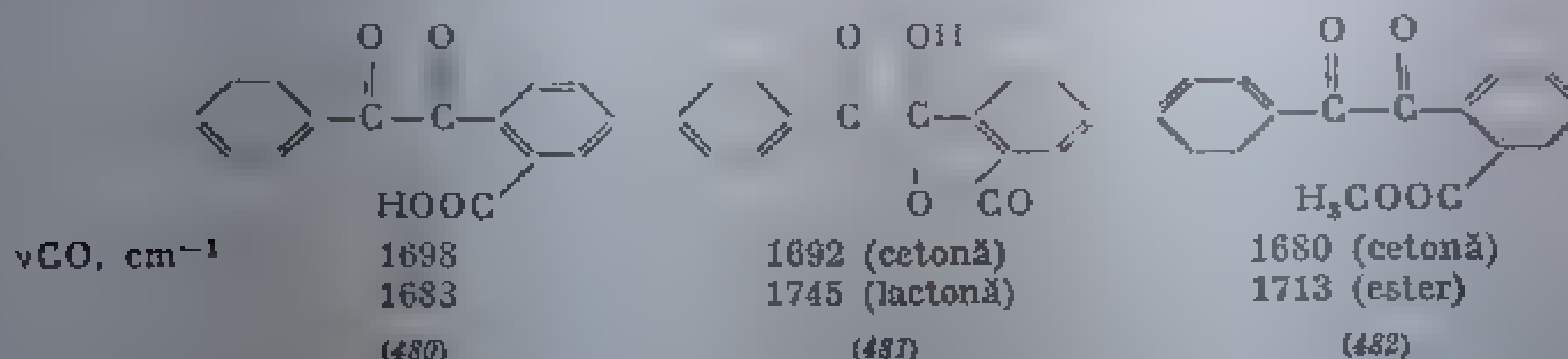
În hidroxi-lactona (475), frecvența  $\nu\text{CO}$  este apropiată de a ftalidei (478); esterul său metilic (476) absoarbe la frecvențe mult mai înalte decât esterul corespunzător al formei carbonilice (477).

Acidul ftalonic (479) ( $\alpha$ - și  $\gamma$ -carbonilic) are două benzi  $\nu_{\text{CO}}$ , situate la 1765 și 1725  $\text{cm}^{-1}$ ; frecvența  $\nu_{\text{OH}}$  este de 3472  $\text{cm}^{-1}$ .



Acidul acetofenon-*o*-carboxilic prezintă o bandă  $\nu_{\text{CO}}$  (1732  $\text{cm}^{-1}$ ) și una în regiunea  $\nu_{\text{OH}}$  (3200  $\text{cm}^{-1}$ ), corespunzătoare structurii hidroxi-lactonice.

La acidul benzil-*o*-carboxilic, formulele ceto și lactonice sunt excluse (481) se deosebește prin pozițiile benzilului de cele ale acetofenon-*o*-carboxilicului; apar, apropiate, benziile grupelor carbonil și carbonoxidice. În forma hidroxi-lactonică (481), o bandă e răspunsul grupelor carbonilice (1692  $\text{cm}^{-1}$ ), iar a doua, cu frecvența mult mai înaltă, este datorată formei hidroxi-lactonă (1745  $\text{cm}^{-1}$ ) [15].



În seria ftalidelor, frecvențele  $\nu_{\text{CO}}$  sînt cuprinse între 1740 și 1770  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce esterii aromatici absorb la 1710—1730  $\text{cm}^{-1}$  [15].

## BIBLIOGRAFIE

1. Nenitescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. 1, ed. 6, București, Editura didactică și pedagogică 1966, p. 731.
2. Goulden, J. D. S., *Spectrochim. Acta*, 6, 1951, p. 129.
3. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1945, p. 306.
4. Mullikam, R. G., Pitzer, K. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3515.
- 4 a. Hadži, D., Novak, A., *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1059.
- 4 b. Lascombe, J., Haurie, M., Josien, M. L., *J. Chim. Phys.* 1962, p. 1233.
5. Nakamishi, Koji, *Infrared Absorption Spectroscopy-Practical*, San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962, p. 176.
6. Jones, R. N., Sanderly, C., *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, în A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, New York, Interscience, 1956, p. 425.
7. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co., 1959, p. 162 și lit. citată.
8. Weltner, Jr., W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3911 și lit. citată.



9. Flett, M. St. C., J. Chem. Soc., 1951, p. 962.
10. Fuson, N., Josien, M. L., J. opt. Soc. Amer., 43, 1953, p. 1102.
11. Davies, M., Evans, J. C., J. Chem. Phys., 20, 1952, p. 342.
12. Bateny, M. L., Izv. Akad. Nauk., U.R.S.S., Ser. Fiz. 14, 1950, p. 402, 429;  
Stepanov, B. I., J. Fiz. Him., U.R.S.S., 19, 1945, p. 507; 20, 1946, p. 607.
13. Bratoz, S., Hadzi, D., Sheppard, N., Spectrochim. Acta, 8, 1956, p. 243;  
Bull. Acad. Ser. R. P. Yugoslavia, 1, 1953, p. 71.
14. Rasmussen, R., Bratlain, R. R., J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, p. 1073.
15. Grove, J. P., Willis, H. A., J. Chem. Soc., 1951, p. 877.
16. Davies, M., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., 6, 1938, p. 755.
17. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 497.
18. Harlwell, E. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., 1948, p. 1136.
19. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 452.
20. Bellamy, L. J., citat [7], p. 165.
21. Flett, M. St. C., Trans. Faraday Soc., 44, 1948, p. 767.
22. Harris, J. H., Hobbs, M. E., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 1419.
23. Barrow, G. M., Yerger, E. A., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 5248; Yerger, E. A., Barrow, G. M., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1955, p. 1474.
24. Corish, P. J., Davison, W. H. T., J. Chem. Soc., 1955, p. 6005.
25. Corish, P. J., Chapman, D., J. Chem. Soc., 1957, p. 1746.
26. Sinclair, R. G., McKay, A. F., Jones, R. N., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 2570.
27. Gillette, R. H., J. Amer. Chem. Soc., 58, 1936, p. 1143.
28. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 474.
29. Farmer, V. C., Chemistry and Industry, 1955, p. 586.
30. Flett, M. St. C., Spectrochim. Acta, 18, 1962, p. 1537.
31. Hadzi, D., Sheppard, N., Proc. Roy Soc., Londra, A 216, 1953, p. 247.
32. Bellamy, L. J., citat [7], p. 170.
33. Francis, A. S., J. Chem. Phys., 19, 1951, p. 942.
34. Guertin, D. L., Wiberley, S. E., Bauer, W. H., Anal. Chem., 28, 1956, p. 1194.
35. Freeman, N. K., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 2523.
36. Corish, P. J., Davison, W. H. T., J. Chem. Soc., 1955, p. 927.
37. Brown, J. C., Sheppard, N., Simpson, D. M., Disc. Faraday Soc., 9, 1954, p. 241.
38. Chapman, D., J. Chem. Soc., 1962, p. 2310.
39. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 296.
40. Corish, P. J., Davison, W. H. T., J. Chem. Soc., 1955, p. 2441.
41. Nenitescu, C. D., Chimie Organică, vol. II, București, Editura tehnică, 1958, p. 105.
42. Decombe, J., Guy, J., Compt. Rend., 227, 1948, p. 54.
43. Sinclair, R. G., McKay, A. F., Myers, G. S., Jones, R. N., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 2578.
44. Freeman, N. K., J. Amer. Chem. Soc., 75, 1953, p. 1850.
45. Allan, J. L. H., Meakins, G. D., Whitting, M. C., J. Chem. Soc., 1955, p. 1871.
46. Nenitescu, C. D., citat [1], p. 767.
47. O'Connor, R. L., Fatty Acids and Related Compounds, in G. L. Clark, Encyclopedia of Spectroscopy, New York, Reinhold Publ. Corp., 1960, p. 120.
48. Strevé, O. D., Huetter, M. R., Knagat, H. B., Swern, D., Anal. Chem., 22, 1950, p. 1261.

49. Paschke, R. T., Jackson, J. E., Wheeler, D. H., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1952, p. 1113.
50. Rickford, W. G., Dupré, P. L., Meek, C. H., *Organic Chemistry of the Amer. Chem. Soc.*, **30**, 1955, p. 370.
51. Jackson, J. E., Paschke, R. T., Wheeler, D. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5740.
52. O'Connor, R. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5740.
53. Chipault, J. R., Hawkins, J. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 536.
54. O'Connor, R. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 5740.
55. Cereclus, S. B., Kagarise, R. E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 26, 1P 1951, *Am. Chem. Soc.*, 126th Meeting, New York, 1951, citat după [6].
56. Brooks, C. J. W., Eglington, G., Norman, J. P., *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 106.
57. Laffé, H. H., *Chem. Revs.*, **53**, 1953, p. 101.
58. Hammett, L. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1937, p. 96, 1938, p. 150.
59. Platt, M. S., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1958, p. 111, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 111.
60. Angell, C. L., Krueger, P. J., Lanzetta, J. C., Smith, R. J. D., Jones, R. N., *Spectrochim. Acta*, **15**, 1959, p. 926.
61. Jones, R. N., Angell, C. L., Ito, T., Smith, P. J. D., *Can. J. Chem.*, **37**, 1959, p. 2007.
62. Bellamy, L. J., citat [7], p. 174.
63. Lecomte, J., *Le rayonnement infrarouge*, Gauthier-Villars, Paris, 1949. Lecomte, J., *Rev. Optique*, **28**, 1949, p. 353.
64. Nakanishi, Koji, citat [5], p. 180.
65. Kagarise, R. E., *J. Phys. Chem.*, **59**, 1955, p. 271.
66. Ito, T., Berteln, *Can. J. Chem.*, **34**, 1956, p. 170.
67. Stimpson, M. M., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1954, p. 1942.
68. Gore, R. C., Barnes, R. B., Petersen, E. M., *Anal. Chem.*, **21**, 1949, p. 382.
69. Gillette, R. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1936, p. 1113.
70. Barcelo, J. R., Jorge, M. P., Otero, C., *J. Chem. Phys.*, **28**, 1958, p. 1230, lit. citată.
71. Barcelo, J. R., Otero, C., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1231, lit. citată.
72. Kagarise, R. E., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1957, p. 519.
73. Bellanoto, J., Barcelo, J. R., *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, p. 1311.
74. Fuson, N., Josien, M. L., Jones, E. A., Lawson, J. R., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1627.
75. Bratož, S., Hadzi, D., Sheppard, N., *Spectrochim. Acta*, **8**, 1956, p. 249.
76. Brooks, C. J. W., Eglington, G., Norman, J. P., *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 661.
77. Davies, M., Griffiths, D. M. L., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 132.
78. Josien, M. L., Jousset-Dubien, M. M., Vizet, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, p. 1148.
79. Randall, H. M., Fowler, R. G., Fuson, N., Dangle, J. R., *Infrared determination of Organic Structures*, New York, van Nostrand Comp. Inc., 1949.
80. Rasmussen, R. S., Tanieloff, D. D., Brattain, R. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 1068, 1073.
81. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., *Infrared Spectra*, by Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, London, Academic Press, 1963, p. 188.
82. Bellamy, L. J., citat [7], p. 181.
83. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [6], p. 454.

## CAPITOLUL 8

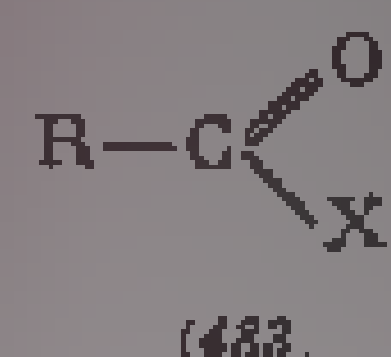
## DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Derivații funcționali ai acizilor carboxilici pot rezulta atât prin modificarea grupei OH cât și a grupei C=O, ale carboxilului. Aceste modificări sînt reflectate în spectrul înfraroșu prin dispariția benzilor caracteristice legăturilor respective, înlocuite de benzile noilor grupe introduse în moleculă și prin deplasări specifice ale frecvențelor grupei nemodificate.

La mulți derivați modificarea are loc la grupa OH. În grupa C=O se produc schimbări importante ale constantei de forță; aceasta explică extinderea apreciabilă ( $1650 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ ) a regiunii absorbțiilor caracteristice grupei C=O din derivați funcționali ai acizilor.

Dintre factorii care contribuie la modificarea constantei de forță, distribuția electronică în legătura carbon-oxigen este, evident, de o importanță primordială. Această distribuție poate fi influențată prin efecte electronice (*I* sau *E*) și prin efecte de cîmp. Starea de agregare, dizolvantul, masa atomilor din poziția  $\alpha$  și cuplajul vibrațional duc la deplasări de frecvențe mult mai mici, care nu constituie dificultăți la identificarea grupei funcționale [1].

În seria derivaților funcționali tratați în cele ce urmează, cu formula generală



X reprezintă un atom de halogen sau o grupă de atomi cu oxigen sau cu azot. Atomul de halogen, cel mai electronegativ, acționează prin efectul inductiv

*I*, mărind ordinul de legătură carbon-oxigen, respectiv constanta de forță și frecvența vibrației  $\nu_{\text{C=O}}$ . În derivați funcționali cu oxigen sau cu azot, ambii cu efect *-I*, electroni neparticipanți ai acestor atomi sînt implicați în conjugarea cu grupa C=O, care pierde astfel din caracterul său de dublă legătură și vibrează cu o frecvență mai joasă. Electroni neparticipanții ai azotului, prin natura lor, participă cu mai multă ușurință la conjugare; așa se explică de ce amoniacul are frecvențe mai joase decît esterii. Frecvența cea mai joasă este înregistrată în cazul limită al grupei  $-\text{CO}_2^-$  din ionul carboxilat cu conjugare izovalentă.

În tabelul

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$
$\nu_{\text{C=O}}, \text{ cm}^{-1} \sim 1715$	$\sim 1600$	1710	1700	18

posibilă datorită conjugării interne, scad în ordinea arătată; în aceeași ordine crește efectul *-I* al atomilor legați de grupa C=O [2].

În tabelul III-178 se prezintă formele generale și limitele domeniilor de absorbție  $\nu_{\text{C=O}}$  ale derivaților funcționali care vor fi descriși mai departe. În această tabelă au fost incluse și lactonele (esteri intramoleculari, cîchici, ai hidroxi-acizilor).

Tabela III.173

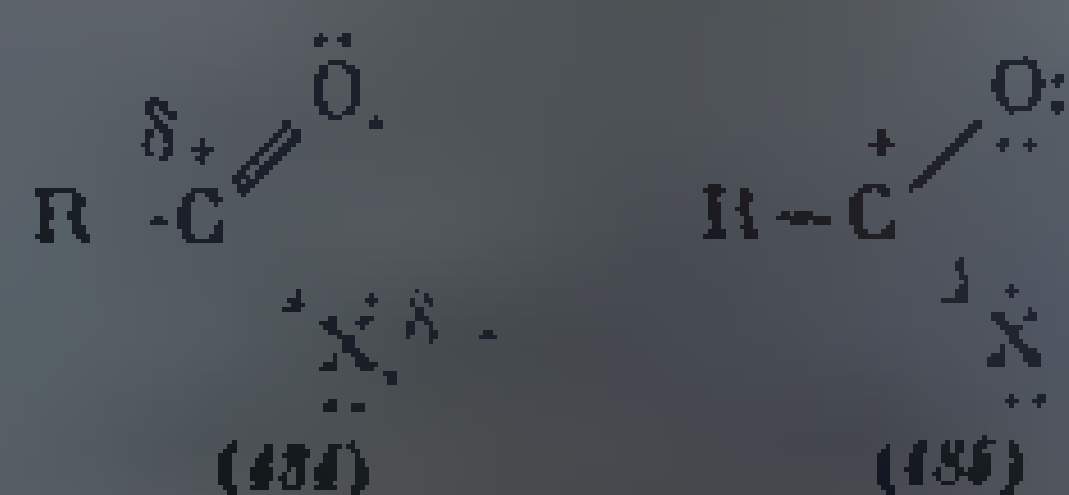
Frecvențe caracteristice ale derivaților funcționali ai acizilor carboxilici

Denumirea	Pornala sau scheletul	Frecvența, cm <sup>-1</sup>
Halogenuri de acid	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{HX} \end{array}$	1700—1870
Esteri	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$	1700—1750
Lactone	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_n-\text{C}-\text{O}-\text{C}_m-\text{C}_n \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	1700—1780
Anhidride	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	1700—1825
Peracizi	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \end{array}$	850—890
Peroxizi	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \backslash \quad / \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$	1780—1820 1758—1795
Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	1650—1715
Nitrili	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	2200—2260

## A. HALOGENURILE ACIZILOR CARBOXILICI

Halogenurile acizilor sînt derivați funcționali în care grupa OH din carboxil este înlocuită cu un atom de halogen.

Electronegativitatea puternică a halogenului duce la pozitivarea atomului de carbon al grupei C=O, favorizînd structura carbonilică (484), față de structura polară (485). Frecvența grupei C=O devine astfel caracteristică detașîndu-se, prin valoarea ei foarte ridicată, de frecvența de vibrație a altor grupe funcționale. În halogenurile acizilor carboxilici saturați, frecvența



$\nu_{\text{CO}}$  este cuprinsă între 1770 și 1876  $\text{cm}^{-1}$  [3]. Între aceste limite ea variază cu caracterul atomului de halogen și al radicalului hidrocarbonat, R. În fază de vapori, frecvențele sînt mai mari cu 15–20  $\text{cm}^{-1}$  decît în fază lichidă [3].

Spectrele infraroșii scot uneori în evidență prezența izomerilor conformaționali.

În seria halogenurilor acide  $\text{R}-\text{CO}-\text{X}$ , în care  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  crește paralel cu electronegativitatea atomului de halogen. Frecvența cea mai mare o au fluorurile, apoi în ordine descrescîndă, clorurile, bromurile și iodurile acide.

Clorura de acetyl în fază de vapori are un maxim de absorbție la 1821  $\text{cm}^{-1}$ , alături de două submaxime la 1815 și 1829  $\text{cm}^{-1}$  [4]. În fază lichidă sau în soluție de  $\text{CCl}_4$  frecvența scade la 1806  $\text{cm}^{-1}$  [5, 6]. La clorurile acide ale termenilor superiori ai seriei omologe a acizilor alchil-carboxilici, scăderea frecvenței prin efect de masă este foarte mică: clorura acidului *n*-octanoic absoarbe la 1790  $\text{cm}^{-1}$  [3], iar clorura acidului fenil-acetic, la 1802  $\text{cm}^{-1}$  [5]. Efectul —*I* puternic al fluorului provoacă o creștere considerabilă a frecvenței: fluorura de acetyl, în stare de vapori, absoarbe la 1872  $\text{cm}^{-1}$  [3].

În halogenurile acizilor  $\alpha, \beta$ -nesaturați și aromatici, conjugarea grupei  $\text{C}=\text{O}$  cu legătura  $\text{C}-\text{C}$  sau cu inelul aromatic provoacă o micșorare a ordinului legăturii  $\text{C}=\text{O}$ , deci și a frecvenței sale de vibrație. Clorura de benzoil are o bandă intensă la 1713  $\text{cm}^{-1}$ , alături de o bandă mai slabă la 1736  $\text{cm}^{-1}$  [3,5].

În halogenurile acizilor  $\alpha$ -halogenați, prezența atomilor de halogen în vecinătatea grupei  $\text{C}=\text{O}$  se manifestă printr-o creștere a frecvenței față de analogii nesubstituiți. Deplasarea cea mai mare o determină atomul de fluor (cel mai electronegativ, cu efect —*I* cel mai puternic). Prezența celor trei atomi de fluor în fluorura de trifluor-acetyl ( $\text{F}_3\text{C}-\text{COF}$ ) duce la creșterea frecvenței pînă la 1901  $\text{cm}^{-1}$  (în fază de vapori), ceea ce reprezintă o deplasare de 29  $\text{cm}^{-1}$  față de fluorura de acetyl (1872  $\text{cm}^{-1}$ ) [7, 8].

Vibrația este sensibilă atît la efectul inductiv, cît și la efectul de masă al atomului de halogen.

În seria  $\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{R}$  acidului trifluor-acetic, frecvența scade, de la fluor la iod, cu aproximativ 100  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.179).

Deplasarea este mai mică și în halogenurile acizilor bromurați și clorurați.

Tabela III.179  
Frecvențe  $\nu(\text{C}=\text{O})$  în halogenurile acidului trifluor-acetic

Halogen	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{F}$	1901
$\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{Cl}$	1819
$\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{Br}$	1808
$\text{F}_3\text{C}-\text{CO}-\text{I}$	1812

Desigur, halogenurile  $\alpha$ -halogenați de compuși carbonilici  $\alpha$ -halogenați care au în formulă un grup  $\text{C}=\text{C}$  au o singură bandă [9]. Creșterea numărului de benzi sînt datorate prezenței acestor conformaționali (186) și (187).

Teoretic s-a demonstrat că izomerul mai stabil, în stare solidă, are conformația mai polară (186), cu atomul de clor și oxigen în poziția *cis* unul față de celălalt. Acest conformați trebuie să-i corespundă o bandă cu frecvență

În spectrele halogenurilor acizilor halogenați mono- sau disubstituiți în poziția  $\alpha$  apar două absorbții  $\nu_{\text{CO}}$  [6]. Dedublarea benzii are loc atît în fază de vapori cît și în lichid sau soluție.

Această comportare deose-

mai înaltă decât conformației (487). Ținând seama de considerentele arătate, s-au atribuit benzile din spectrele infraroșu ale acizilor monoclor- și monoclor-brom-acetic [10]. În tabela III.180 s-au redat comparativ frecvențele  $\nu_{\text{CO}}$  din clorurile acizilor monoclor-, diclor- și triclor-acetici în fază de vapori, în dizolvant nepolar și în dizolvant polar.

În aceste condiții, în spectrele clorurii acidului monoclor- și diclor-acetic apar cele două benzi, corespunzând conformațiilor (486) și (487). Clorura acidului triclor-acetic are o singură absorbție, ca și clorura de acetyl. Banda cu frecvență mai înaltă din spectrul acidului monoclor-acetic, corespunzând conformației mai polare (486), apare la  $1835 \text{ cm}^{-1}$  (vapori) avind o deplasare de  $14 \text{ cm}^{-1}$  față de clorura de acetyl. În clorura acidului monoclor-acetic, această bandă se deplasează la  $1823 \text{ cm}^{-1}$ , fiind deplasată numai cu  $+2 \text{ cm}^{-1}$  față de clorura de acetyl; în clorura acidului triclor-acetic, absorbția de la  $1815 \text{ cm}^{-1}$  are o frecvență cu  $6 \text{ cm}^{-1}$  sub aceea a clorurii de acetyl. Banda cu frecvență mai joasă, aparținind conformației mai puțin polare (487), are de asemenea o comportare anormală. În clorura acidului monoclor-acetic, banda are o frecvență cu  $23 \text{ cm}^{-1}$  mai scăzută decât clorura de acetyl, iar în compusul diclorurat frecvența scade și mai mult [6]. Această comportare anormală față de compuşii carbonilici  $\alpha$ -halogenați a fost atribuită efectului de câmp exercitat de atomul de clor care, în conformația (486), ocupă o poziție cis față de oxigen, iar în conformația (487), are un decalaj de  $120^\circ$  față de oxigen.

Tabela III.180

Frecvențe caracteristice în clorurile acizilor clor-acetici

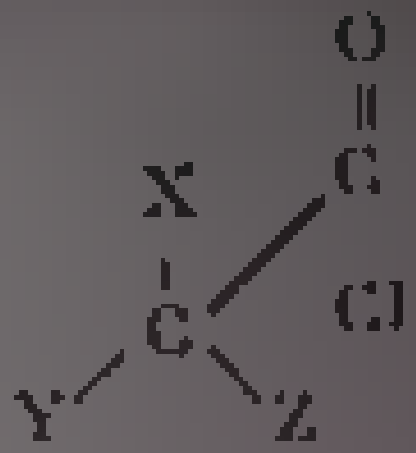
Clorura acidă	Frecvențe $\nu_{\text{C=O}}$ , $\text{cm}^{-1}$		
	Vapori	Soluție în $\text{CCl}_4$	Soluție în $\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{CH}_3\text{—COCl}$	1821	1806	1807
$\text{ClCH}_2\text{—COCl}$	1835 1798	1821 1785	1817 1786
$\text{Cl}_2\text{CH—COCl}$	1823 1790	1810 1779	1805 1783
$\text{Cl}_3\text{C—COCl}$	1815	1803	1803

Creșterea frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  se datorește, în primul rând, efectului  $+I$  al atomului de clor legat de grupa  $\text{C=O}$  (în acetona, în care atomul de clor este înlocuit de o grupă metil cu efect  $+I$ , frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  este cu  $81 \text{ cm}^{-1}$  mai joasă decât în clorura de acetyl,  $\text{CH}_3\text{—COCl}$ ). Efectul de câmp al celor doi atomi de clor provoacă o micșorare a electronegativității ambilor atomi; aceasta duce la o micșorare a frecvenței grupei  $\text{CO}$ . În conformația (486), atomul de clor în poziția cis, învecinat cu atomul de oxigen, respinge electronii grupei  $\text{CO}$  făcând să crească frecvența acesteia cu  $14 \text{ cm}^{-1}$  față de clorura de acetyl. În conformația (487), atomul de clor decalat la  $120^\circ$  față de oxigen, micșorează frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  cu același număr de  $\text{cm}^{-1}$ . Pe baza acestor observații s-au calculat frecvențele  $\nu_{\text{CO}}$  pentru conformațiile pe care le pot avea clorurile acizilor mono-, di- și triclor-acetic (tabela III.181).



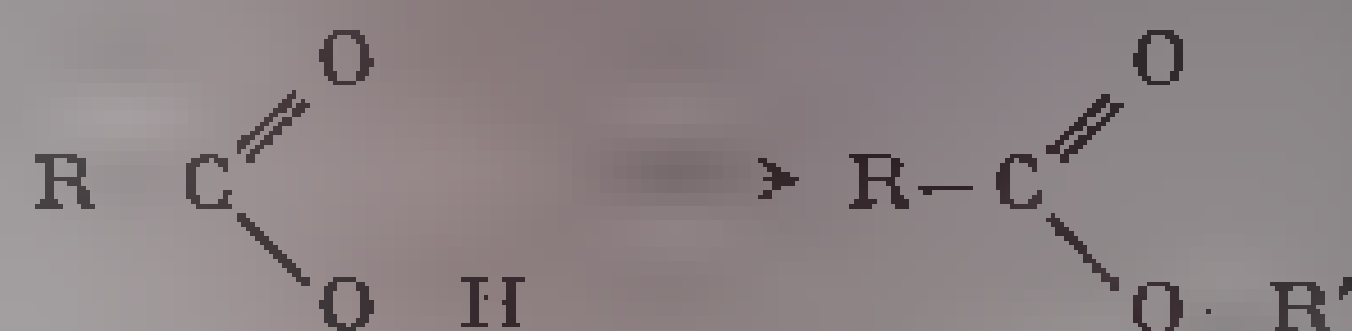
Tabela 111.181

Frecvențe  $\nu_{\text{CO}}$  calculat și experimental la clorurile acizilor mono-, di- și triclor-acetice

Compusul				$\nu_{\text{CO}}$ calculat $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CO}}$ experi- mental $\text{cm}^{-1}$
	X	Y	Z		
$\text{CH}_3\text{—COCl}$	H	H	H		1821
$\text{ClCH}_2\text{—COCl}$	Cl	H	H	$1821 + 14 = 1835$	1835
	H	Cl	H	$1821 - 14 = 1807$	1798
$\text{Cl}_2\text{CH—COCl}$	Cl	Cl	H	$1821 - 14 + 14 = 1821$	1823
	H	Cl	Cl	$1821 - 28 = 1793$	1790
$\text{Cl}_3\text{C—COCl}$	Cl	Cl	Cl	$1821 + 14 - 28 = 1807$	1815

## B. ESTERII ACIZILOR CARBOXILICI

Grupa funcțională din esteri rezultă formal prin înlocuirea atomului de hidrogen din grupa carboxil cu un radical organic:



Vibrațiile legăturilor  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{C}-\text{O}-\text{R}'$  depind deci de natura radicalului R și, mai ales, de a radicalului R' al compusului hidroxilic care a luat parte la formarea esterului respectiv.

Ca și în cazul acizilor, radicalul organic R influențează repartiția electronică din grupa  $-\text{COOR}'$  prin efectul inductiv și conjugare, determinând o scădere a frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$ , în cazul compușilor nesaturați și aromatici, și o creștere a acesteia, la derivații substituați în poziția  $\alpha$  cu grupe cu efect  $-I$  (halogen, carbonil, hidroxil etc.). Deosebit de caracteristică este, însă, influența exercitată de radicalul R'. În seria omologă cu R' alchil, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade (față de acizi) datorită efectului  $+I$  al lui R'; dacă R' este însă un radical aromatic sau aromatic, capabil să participe la conjugare cu electronii  $\pi$  ai grupului  $-\text{C}=\text{O}$ , are variații de frecvență caracteristice. De exemplu, în esterii acizilor alifatici cu fenoli sau compuși nesaturați, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  crește, în diaril-esteri datorită compensării reciproce a celor două efecte de conjugare, frecvența are o valoare intermediară. Este de remarcă faptul că orice variație de frecvență într-un sens a grupei  $\text{C}=\text{O}$  este compensată de o variație în sens invers a frecvenței legăturii  $\text{C}-\text{O}-\text{R}'$ .

a. **Vibrația de valență CO.** 1. *Esterii cu alcooli saturați ai acizilor monocarboxilici saturați.* Esterii acizilor monocarboxilici saturați au o absorbție  $\nu_{\text{CO}}$  constantă, între 1730 și 1740  $\text{cm}^{-1}$  în faza lichidă [11], și cu 20–30  $\text{cm}^{-1}$  mai înaltă (aprox. 1760  $\text{cm}^{-1}$ ) în faza de vapori [1]. În soluție frecvența variază, în funcție de natura solventului, între 1735 și 1750  $\text{cm}^{-1}$ . Fac excepție esterii primului termen al seriei (acidului formic) care, în fază lichidă, au frecvența medie de 1723  $\text{cm}^{-1}$ , iar în fază de vapori, la 1755  $\text{cm}^{-1}$  [1].

În tabela III.182 se dau frecvențele medii observate în infraroșu în seria omoloagă a acizilor alchilcarboxici, cu alchil alifatic saturați,  $R = \text{COOR}'$ , în care  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ , iar  $R' = \text{alchil, cicloalchil}$  [4].

Acetații de metil, de etil și propil, în faza de vapori, au frecvențe separate cu 10–15  $\text{cm}^{-1}$ , atribuite anvelopelor  $\nu_{\text{CO}}$   $P$  și  $R$  și a treburilor de rotație-vibrație [12].

Lungirea catenei alchil din restul de alcool  $R'$ , cum și a catenei  $R$  în acid nu influențează frecvența  $\nu_{\text{C=O}}$ . Astfel, esterii acizilor alifatici superiori au aceleași frecvențe ca și termenii inferiori ai seriei omologe; stearatul de metil (în soluție) absoarbe la 1741  $\text{cm}^{-1}$  [13, 14]. De asemenea, ramificarea catenei în poziția  $\alpha$  nu influențează vibrația; de exemplu, esterii acidei, dimetil- și trimetil-acetic au frecvențe normale (tabela III.182).

Esterii acizilor cicloalchilcarboxilici cu inele netensionate au frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  cuprinsă între 1735 și 1740  $\text{cm}^{-1}$  [15], esterii saturați, cu inel sterolic, au frecvențe normale (1735–1742  $\text{cm}^{-1}$ ) [16, 17].

Intensitatea benzilor  $\nu_{\text{CO}}$  este caracteristică diferitelor clase de esteri; ea variază considerabil de la o clasă la alta [18–21]. În clasa esterilor cu alcooli saturați ai acizilor saturați coeficientul molar de extincție este de 570–610 unități. Pe baza frecvenței și a intensității acestei absorbții se pot distinge diferitele tipuri de esteri [20–23].

2. *Esterii cu fenoli ai acizilor saturați ( $R' = \text{aril}$ )*. În esterii acizilor alifatici cu compuși hidroxicici aromatici, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  crește considerabil în comparație cu alchil-esterii acizilor saturați. Acetatul de fenil,  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ , absoarbe la 1754  $\text{cm}^{-1}$  [24], în tetraclorură de carbon, la 1793  $\text{cm}^{-1}$  în fază de vapori și la 1766  $\text{cm}^{-1}$  în stare lichidă [4]. Acetatul de *p*-nitro-fenil [5] absoarbe în soluție la 1786  $\text{cm}^{-1}$ ; deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte se datorește efectului  $-I$  și  $-E$  al grupei  $\text{NO}_2$  din poziția *para* a inelului benzenic.

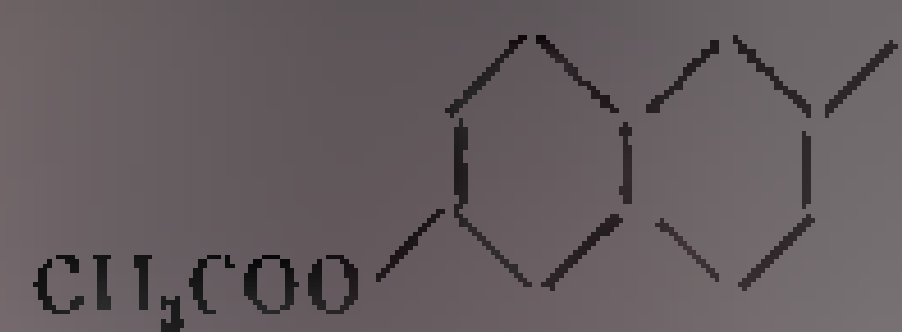
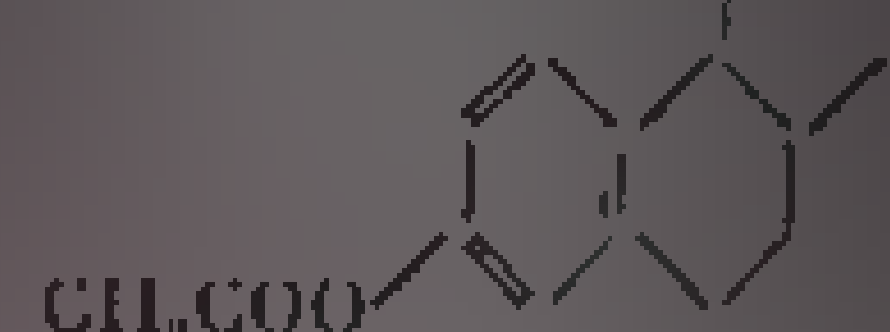

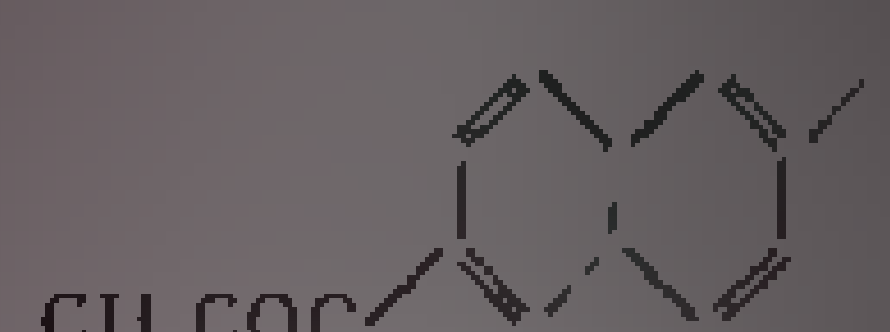
Creșterea generală a frecvenței în acești compuși se explică prin atragerea electronilor neparticipanți ai atomului de oxigen din ester în conjugarea cu inelul aromatic. Aceasta are ca efect o suprimare a conjugării normale a grupei ester (488) și (489) prin favorizarea structurilor (490) și (491):



Fenomenul a fost pus în evidență destul de clar la acetații unor steroli cu grupa OH într-un inel saturaat, nesaturaat sau aromatic (tabela III.183) [25, 26].

Tabela III.183

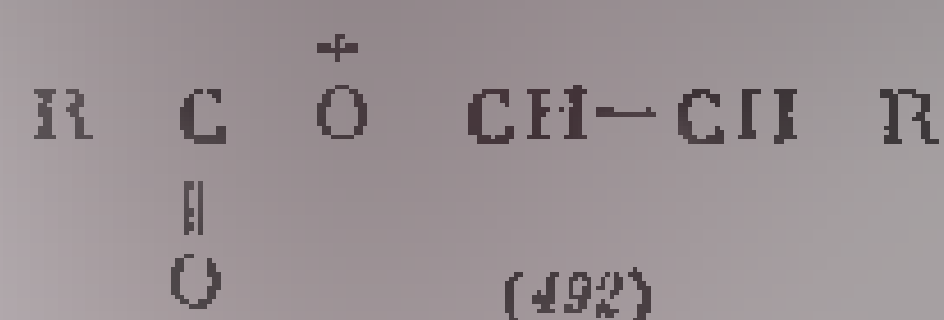
Frecvențe caracteristice ale grupei COOR' din esterii sterolilor [26]

Esterul	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$		Esterul	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$		$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$
	1735	1239		1766	1204
	1755	1217		1770	1204

3. *Esterii cu alcooli nesaturați ai acizilor saturați.* Vibrația grupei C—O este influențată numai de dubla legătură din imediata vecinătate a atomului de oxigen  $\text{R}-\text{COOC}-\text{C}=\text{C}$ . În esterii vinilici,  $\text{RCOOCH}=\text{CH}_2$ , frecvența este foarte ridicată [4, 24]. Acetatul de vinil absoarbe la  $1776\text{ cm}^{-1}$  în soluție de  $\text{CCl}_4$  [21], la  $1787\text{ cm}^{-1}$  în fază de vapori și la  $1770\text{ cm}^{-1}$  în stare lichidă [4, 5].

Acetatul de alil  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  absoarbe aproape normal, la  $1768\text{ cm}^{-1}$  în vapori și la  $1745\text{ cm}^{-1}$  în tetraclorură de carbon [12].

Mărirea frecvenței se datorește conjugării care favorizează structura (492) [24] și efectului  $-I$  al oxigenului față de legătura C—C [27].



1. *Esterii acizilor aromatici cu alcooli saturați.* Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  medie în soluție ( $\text{CCl}_4$ ) a compuşilor obținuți prin esterificarea acizilor aromatici cu alcooli saturați este  $1710\text{ cm}^{-1}$ ; ea este cu puțin mai joasă decât în esterii alifatici saturați,  $1720\text{ cm}^{-1}$ . În acești esteri, frecvența variază cu caracterul dizolvantului și cu concentrația a probei. De exemplu, benzoatul de etil în soluție de tetraclorură de carbon absoarbe la  $1724\text{ cm}^{-1}$ , iar în fază de vapori, la  $1754\text{ cm}^{-1}$  [4]. Esterii acizilor alifatici și acid are frecvența puțin mai înaltă: benzoatul de metil absoarbe la  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Se constată o scădere a frecvenței cu ramificarea alcoolului (Tabela III.184), fapt atribuit efectului  $+I$  crescând al acestor grupuri.

Tabela III.184

Frecvențe  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  în  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOR}$  [28]

	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\epsilon$
Metil	1730	11	900
Etil	1724	11	690
<i>n</i> -Propil	1724	13	750
<i>iso</i> -Propil	1720	11	855
<i>tert</i> -Butil	1717	14	675

Absorbțiile esterilor din seria naftalinei sau a fenantrenului s-au măsurat în limitele de mai sus; astfel esterii acizilor 1-naftalin-carboxilic și 1-fenantren-carboxilic absorb la  $1724\text{ cm}^{-1}$  [29].

La esterii benzinei substituiți în pozițiile *meta*, *para* și *orto*, se poate observa între frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  și natura substituenților. Frecvența variază în funcție de constanta  $\sigma$ -Hammett [30] de la valori negative (ca în  $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{R}$ ) și de la valorile pozitive ( $p\text{-NO}_2$ ) [31] (tabela III.185).

Tabela III.185

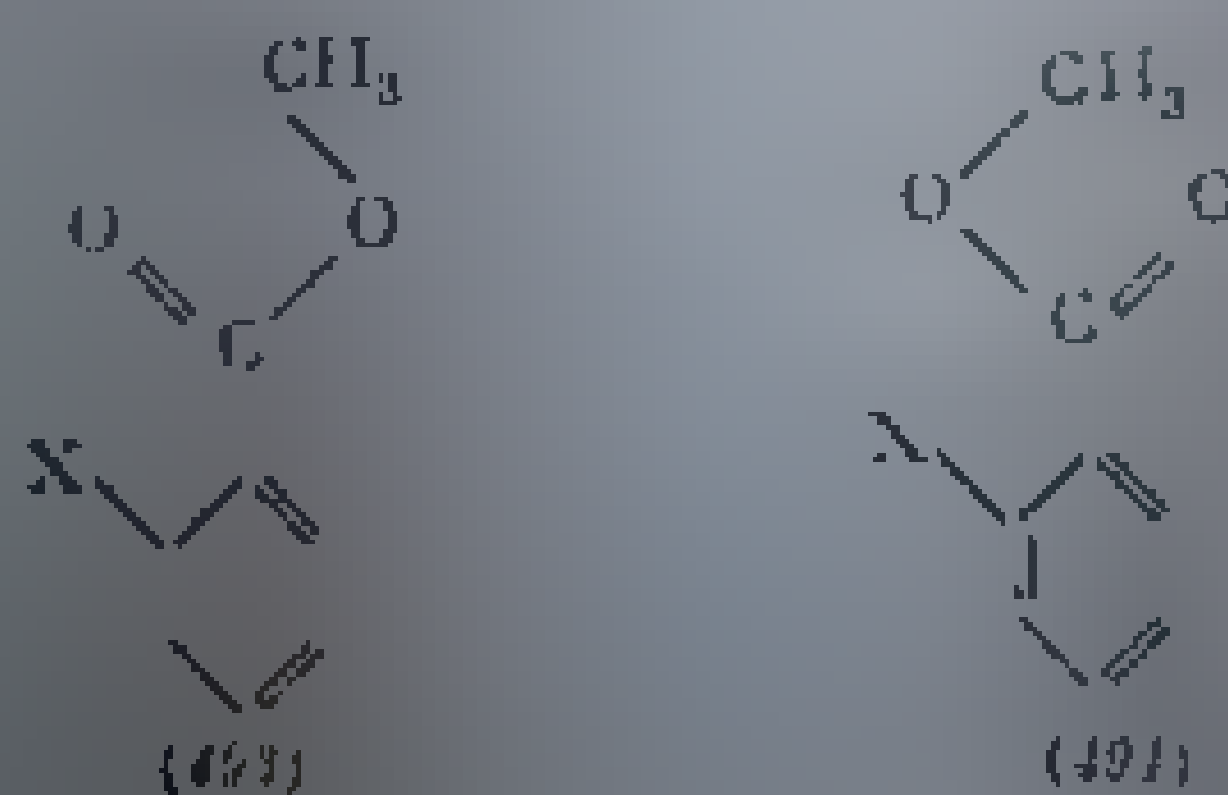
Frecvențe $\nu_{\text{CO}}$ în esterii benzinei substituiți					
Substituentul	$\nu_{\text{CO}}^1\text{ cm}^{-1}$	$\sigma$	Substituentul	$\nu_{\text{CO}}^1\text{ cm}^{-1}$	$\sigma$
<i>meta</i> - $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1727	0,80	<i>orto</i> - $\text{OCH}_3$	1713	— (umăr)
$\text{OCH}_3$	1728	0,60		1736	0,30
H	1730	0,00		1741	0,00
Cl	1735	0,10	$\text{CH}_3$	1740	0,15
$\text{NO}_2$	1738	0,30	$\text{C}_6\text{H}_5$	1741	0,10
<i>para</i> - $\text{OCH}_3$	1723	—		1747	0,20
Cl	1731	0,20	$\text{NO}_2$	1757	0,60
$\text{NO}_2$	1737	0,50	$\text{OCOCH}_3$	1758	0,60

<sup>1</sup> Soluție diluată de tetraclorură de carbon.

<sup>2</sup>  $\nu_{\text{CO}}$  acetat:  $1775\text{ cm}^{-1}$

Dedublarea benzii în compuşii substituiți în poziția *orto* se atribuie izomerilor (493) și (494).

Banda cu frecvență mai înaltă ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) se atribuie structurii (494) în care grupa  $\text{C}=\text{O}$  se află în poziție opusă cu X, iar banda cu frecvență mai joasă, unor structuri (493) în care vectorii  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{C}-\text{X}$  sînt îndreptați în același sens [31].



5. *Esterii acizilor aromatici cu fenoli*. Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  în diaril-esteri este de  $1746\text{ cm}^{-1}$  [26]; ea ocupă un loc intermediar între frecvențele din esterii acizilor aromatici cu alcooli saturați,  $\text{Ar}-\text{COOR}'$  ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) și esterii acizilor alifatici cu fenoli,  $\text{R}-\text{COOAr}$  ( $1766\text{ cm}^{-1}$ ). Aceasta se explică prin competiția ce are loc între cele două mele aromatice la conjugarea cu electronii neparticipanți ai oxigenului din grupa ester [26].

6. *Esterii acizilor nesaturați cu duble legături*. Efectul exercitat de dubla legătură asupra vibrației grupei  $-\text{COOR}'$  depinde de poziția dublei legături față de această grupă.

**Esterii acizilor  $\alpha, \beta$ -nesaturați**, cu dublă legătură învecinată cu grupa  $\text{COOR}$ , au frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  mai joasă decât cei saturați. Valoarea

medie a acestei frecvențe este de  $1720\text{ cm}^{-1}$  [1, 11, 32–35]. În tabela III.186 sînt redată frecvențele caracteristice ale citorva esteri  $\alpha,\beta$ -nesaturați.

Tabela III.186

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în esteri  $\alpha,\beta$ -nesaturați [33]

Esterul	Izomerul (C=C)	$\nu_{\text{CO}}$ (în $\text{CS}_2$ )	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (în $\text{CCl}_4$ )	Deformații C-H în afara planului (în $\text{CS}_2$ )	
				<i>trans</i>	<i>cis</i>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$		1718			
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans</i>	1726	1659	969	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis</i>	1721	1614	—	812
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans</i>	1716	1642 1614	995, 913	
	<i>trans</i>				
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis-trans</i>	1715	1634 1598	990 951 936	
	<i>trans</i>				
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans-cis</i>	1715	1639 1597	996 958 938	832
	<i>cis</i>				
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis-cis</i>	1715	1623 1587		821
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>trans</i>	1719	1615	959	
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	<i>cis</i>	1733	1612		812
		1718			

Scăderea frecvenței se atribuie conjugării dintre grupa  $\text{COOR}'$  și dubla legătură  $\alpha,\beta$ .

Extinderea sistemului de duble legături conjugate provoacă o scădere neînsemnată a frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  față de cea determinată de dublă legătură  $\alpha,\beta$ -conjugată cu grupa  $\text{COOR}'$ .

Intensitatea benzii  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  variază puțin cu natura sistemului nesaturat.

În esteri  $\alpha,\beta$ -nesaturați conjugati, grupa  $-\text{COOR}'$  este coplanară cu dubla legătură  $\text{C}=\text{C}$ . Moleculele pot adopta configurații *s-cis* sau *s-trans*. Datorită acestui fapt, unii esteri au două absorbții  $\nu_{\text{CO}}$  [36].

7. *Esterii acizilor nesaturați cu triplă legătură.* În esteri  $\alpha,\beta$ -nesaturați conjugati cu triplă legătură, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  scade la aproximativ  $1717\text{ cm}^{-1}$ . La extinderea sistemului de triple legături are loc o creștere slabă a frecvenței, spre deosebire de esteri nesaturați cu duble legături. În tabela III.187 sînt redată frecvențele caracteristice ale unor esteri acetilenici [33].

Tabela III.187

Frecvențe caracteristice ale esterilor acetilenici [33]

Esterul	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$		
	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (în $\text{CCl}_4$ )	$\nu_{\text{CO}}$ (în $\text{CS}_2$ )	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR}$ (în $\text{CS}_2$ )
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$		1719	750
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{C})-\text{COOCH}_3$	2212	1718	748
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOCH}_3$	2260 2190	1716	710
$\text{CH}_3-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{COOCH}_3$	2210 2125	1721	710

8. *Esterii acizilor dicarboxilici.* Esterii acizilor dicarboxilici saturați au frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  normală de  $1740\text{ cm}^{-1}$  [5, 18, 37, 38]. În esteral malonic, în care cele două grupe carboxil sînt legate de același atom de carbon, are loc

o scindare a benzii datorită fie cuplării vibrațiilor simetrice și asimetrice, fie unui cuplaj prin rezonanță cu o armonică, în spectrul infraroșu cele două benzi apar la 1740 și 1757  $\text{cm}^{-1}$  [38].

Începînd de la acizii  $\omega$ -dicarboxilici cu patru atomi de carbon apare o singură absorbție  $\nu\text{C}=\text{O}$ . Esterul dietil-succinic absoarbe la 1743  $\text{cm}^{-1}$ , iar dietil-adipic, la 1738  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.188).

Nu se observă diferențe mari între frecvențele înregistrate la acizii în stare lichidă și solidă [37].

În esteri dimetilici, frecvențele  $\nu\text{CO}$  sînt mai înalte la termeni cu număr par, decît la cei cu număr impar de atomi de carbon în catenă (de exemplu, stearic și oxalic). Comportarea este similară cu cea observată la acizii monocarboxilici (1705  $\text{cm}^{-1}$  în catene  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{14}$ ,  $\text{C}_{16}$  etc. și 1695–1701  $\text{cm}^{-1}$  în catene  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{13}$ ,  $\text{C}_{15}$  etc.) [11].

În tabela III. 188 s-au redat frecvențele  $\nu\text{CO}$  ale esterilor metilici și etilici din seria omologă a acizilor dicarboxici saturati [1, 37].

Tabela III.188

Frecvențe  $\nu\text{CO}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în esterii acizilor dicarboxici saturati [5]

Esterul acidului	Dimetilic			Dietilic		
	Cristalizat	Lichid	$\Delta\nu$	Cristalizat	Lichid	$\Delta\nu$
Oxalic				—	1754, 1741	
Malonic		1750, 1768	—	—	1750, 1764	—
Succinic	1742	1751	+9	1743	1753	+10
Glutaric	1740	1749	+9	1730	1741	+11
Adipic	1734	1752	2	1738	1749	+11
Pimelic	1740(1741)	1743	9	1738(1744)	1739	+1
Suberic	1731	1739	2	1743	1741	2
Acelaric	1745	1743	2	1750	1745	5
Sebacic	1750	1755	+5	1740	1747	7
Dodecanedicarboxila	1754	1753	0	1745	1733	+12

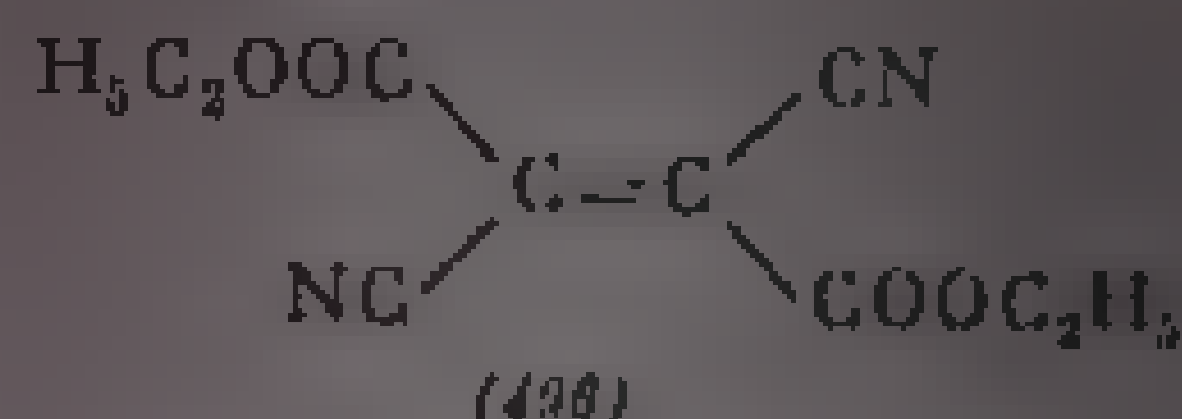
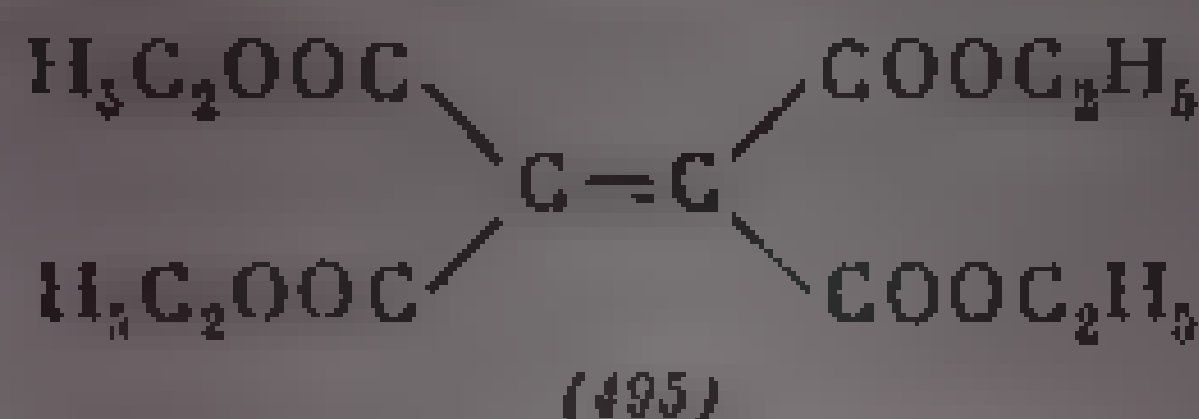
Frecvența  $\nu\text{CO}$  medie în esteri metilici cu un număr par de atomi în catenă ( $n \geq 4$ ) este, în stare cristalină, de 1750–1751  $\text{cm}^{-1}$ , iar în stare lichidă, 1749–1755  $\text{cm}^{-1}$ ; esteri cu număr impar de atomi ( $n \geq 3$ ) absorb la 1740–1745  $\text{cm}^{-1}$  în stare cristalină și la 1743–1749  $\text{cm}^{-1}$  în lichid.

La esteri etilici limitele sînt mai largi: 1738–1750  $\text{cm}^{-1}$  (cristalin,  $n$  par), 1733–1753  $\text{cm}^{-1}$  (lichid,  $n$  par), 1730–1750  $\text{cm}^{-1}$  (cristalin,  $n$  impar) și 1739–1745  $\text{cm}^{-1}$  (lichid,  $n$  impar) [37].

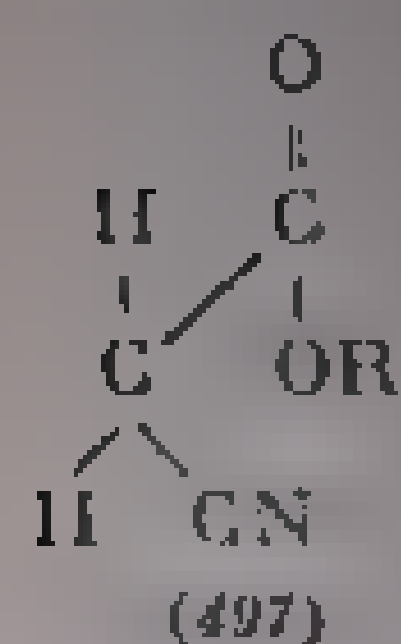
La esteri acizilor nesaturați cu grupele carboxil legate direct de dubla legătură, frecvența  $\nu\text{CO}$  crește cu aproximativ 5  $\text{cm}^{-1}$  față de esteri monocarboxilici  $\alpha,\beta$ -nesaturați. Esterul fumaric absoarbe la 1727  $\text{cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ), iar esterul maleic are o frecvență puțin mai înaltă (1731  $\text{cm}^{-1}$ ). Frecvența mai înaltă din esterul maleic se atribuie, ca și în cazul acidului, dispariției conjugării prin devierea de la coplanaritate a grupelor  $\text{COOR}$  și  $\text{C}=\text{C}$ , datorită unui efect steric secundar [39]. În acest caz, frecvența se apropie de cea din compuși neconjugăți. Același efect se observă și în alte cazuri. De exemplu, spectrul tetracarboxi-etilenei (495) are două benzi la 1739 și 1750  $\text{cm}^{-1}$



(în  $\text{CCl}_4$ ) cu frecvențe foarte apropiate de ale analogului saturat, tetracarbetoxi-etanolul, care absoarbe la 1742 și 1751  $\text{cm}^{-1}$ .



În 1,2-dician-1,2-dicarbetoxi-etilenă (496), numai frecvența grupei CN se micșorează; frecvența  $\nu\text{CO}$  are valoarea normală din esterii saturați. Acest fenomen s-a atribuit faptului că numai grupa CN coplanară cu  $\text{C}=\text{C}$  se conjugă cu dubla legătură, iar grupele  $\text{COOR}'$  ies din acest plan [38].



În esterul cian-acetic,  $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{COOR}$ , frecvența grupei  $\text{C}=\text{O}$  este de 1756  $\text{cm}^{-1}$  în dizolvanți nepolari ( $\text{CCl}_4$ ) și 1750  $\text{cm}^{-1}$  în acetonitril [10]. Prin analogie cu cele arătate la esterii  $\alpha$ -halogenați (v. acolo), creșterea frecvenței se atribuie efectului  $-I$  al grupei  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Moleculi esterului cian-acetic i s-a atribuit o conformație sin intercalată (197).

9. *Esterii acizilor  $\alpha$ -halogenați.* Prezența unui atom de halogen, electronegativ, în poziția  $\alpha$  față de grupa  $\text{COOR}'$ , provoacă o creștere a frecvenței vibrației  $\text{C}-\text{O}$  față de esterii nesubstituiți. Frecvența cea mai înaltă se întâlnește la derivații fluorurați; ea scade o dată cu micșorarea electronegativității atomului de halogen. Față de acetatul de metil, cu frecvența de 1740  $\text{cm}^{-1}$  (soluție în  $\text{CCl}_4$  sau lichid), în esterul triclor-acetic frecvența crește la 1770  $\text{cm}^{-1}$ , iar în esterul trifluor acetic, la 1789  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.189) [4, 8, 12, 41].

Tabela III.189

Frecvențe caracteristice în acetat de etil  $\alpha$ -halogenat (film lichid) [41]

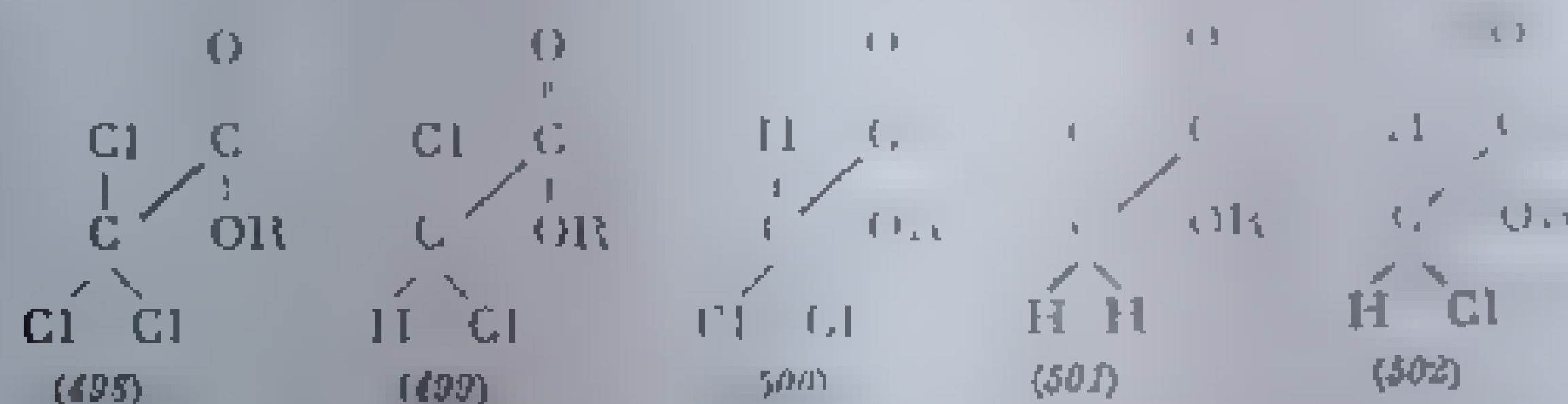
Esterii ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ )	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$			
	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{Cl}$	$\nu\text{C}-\text{Br}$
$\text{CH}_3-\text{COOR}$	1740	1236 1245	—	—
$\text{CH}_3\text{Br}-\text{COOR}$	1740	1281	—	553
$\text{CH}_2\text{Br}_2-\text{COOR}$	1753 1739	1268 1278	—	583 598 lat
$\text{CHCl}_3-\text{COOR}$	1753	1288 1311	697	—
$\text{CHBr}_3-\text{COOR}$	1754	1284	—	591
$\text{CHCl}_2-\text{COOR}$	1751	1276 1290	731	—
$\text{CHBr}_2-\text{COOR}$	1758	1268 1302	719	—
$\text{CHBrCl}-\text{COOR}$	1758 1742	1265 1266	—	—
$\text{CCl}_3-\text{COOR}$	1770	1310 1266	—	—
$\text{CH}_2\text{I}_2-\text{COOR}$	1778 1750	1290 <sup>1)</sup>	—	—
$\text{CHI}_3-\text{COOR}$	1770	—	—	—
$\text{CF}_3-\text{COOR}$	1789	—	—	—

<sup>1)</sup> Neobservată deoarece crește determinarea în film care face să dispară forma mai puțin polară [2].

Creșterea frecvenței se datorrește, pe de o parte, efectului  $-I$ , iar pe de altă parte, efectului de câmp exercitat de atomul de halogen asupra atomului de oxigen polarizabil [8] (v. Compuși carbonilici și acizi  $\alpha$ -halogenați).

În studiile comparative ale acetatilor de etil și metil mono-, di- și trihalogenați, în stare gazoasă, lichidă și în soluție, s-a remarcat că unii prezintă

doi benzi  $\nu\text{CO}$ , iar alții, numai una. Dedublarea benzii  $\nu\text{CO}$  în compuşii cu un atom de halogen în poziția  $\alpha$  față de grupa  $\text{C}=\text{O}$  s-a atribuit prezenței mai multor izomeri conformaționali [8, 12, 12]. Esterul tricloracetic, care are trei atomi identici la atomul de carbon din poziția  $\alpha$  față de grupa  $\text{COOR}'$ , prezintă în fază de vapori o singură bandă de absorbție la  $1781\text{ cm}^{-1}$  în soluție de tetraclorură de carbon sau în stare lichidă, la  $1770\text{ cm}^{-1}$  [12, 41]. În conformația acestui compus (498) care este sterical în substituit există în mod obligator un atom de clor învecinat (*cis*) cu grupa  $\text{C}=\text{O}$ , iar ceilalți doi atomi ocupă, într-un decalaj de  $120^\circ$ , poziții electrostatic echivalente [12].



În spectrele esterilor difluor-, diclor- și dibrom-acetici apar două benzi distanțate între ele cu  $18-25\text{ cm}^{-1}$ , atât în fază de vapori cât și în soluție [8, 12, 40, 41, 43]. Această dedublare a fost atribuită prezenței celor doi izomeri conformaționali (499) și (500) în echilibru [8, 12, 40, 43]. Frecvența mai înaltă aparține conformației mai polare (499) cu un atom de clor *cis* față de atomul de oxigen, iar frecvența mai joasă, conformației (500) [8]. Distanțarea între cele două benzi pare independentă de temperatură; în schimb, intensitatea absorbției cu frecvența mai înaltă scade în stare de vapori [12]. Frecvența conformației (499) se apropie de frecvența  $\nu\text{CO}$  din esterul tricloracetic, în timp ce frecvența joasă coincide cu cea din esterul acetic (metilic, respectiv etilic) (tabela III.190).

La monoclor- și monobrom-acetatul de metil, respectiv de etil, în fază de vapori [12] sau în stare lichidă [41], se observă o singură bandă la  $1774$ , respectiv  $1770\text{ cm}^{-1}$ , în regiunea  $\nu\text{CO}$ . În soluție de tetraclorură de carbon apar câte două benzi, la  $1719$  și  $1773\text{ cm}^{-1}$  în monoclor-acetatul de metil [8, 12, 40] și la  $1719$  și  $1764\text{ cm}^{-1}$  în monobrom-acetatul de metil [12]. Neobservarea în unele lucrări a celei de-a doua benzi (cu frecvența mai joasă) în spectrele determinate în fază de vapori sau în stare lichidă se atribuie fie dispariției totale, fie prezenței în proporție prea mică a unuia dintre izomeri. Se atribuie și aici absorbția cu frecvență mai înaltă conformației (501), iar cealaltă, conformației (502).

Studiul intensității benzilor în diferiți dizolvanți [40] și la diferite temperaturi [43] a adus unele indicații despre contribuția factorului steric și a efectului inductiv la distribuția izomerilor în echilibru. Efectul inductiv nu are influență asupra intensității, dar determină frecvența absorbției [8, 12].

În esterii acizilor *orto*-halogeno-benzoici [31, 44–46] apar două absorbții  $\nu_{\text{CO}}$ , atribuite izomerilor conformaționali (503) și (504). Intensitatea benzii cu frecvență mai înaltă crește în acetonitril (dizolvant mai polar) (tabel. III.191).

Tabela III.190

Frecvențe  $\nu_{\text{CO}}$  în esterii  $\alpha$ -halogenați [12]

Esterul	$\nu_{\text{CO}}$ , $\text{cm}^{-1}$	
	Vapori	Soluție în $\text{CCl}_4$
<b>Ester metilic</b>		
$\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$	1771	1749
$\text{CHCl}-\text{COOCH}_3$	1771	1749–1775
$\text{CHCl}_2-\text{COOCH}_3$	1771–1798	1755–1775
$\text{CCl}_3-\text{COOCH}_3$	1790	1775
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOCH}_3$	1770	1749–1764
<b>Ester etilic</b>		
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1765	1743
$\text{CHCl}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1766	1742–1767
$\text{CCl}_3-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1784	1770
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1763	1743–1764
$\text{CHBr}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1757–1780	1742–1764
<b>Ester alilic</b>		
$\text{CH}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1768	1745
$\text{CHCl}-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1765	1746–1768
$\text{CHCl}_2-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1763–1786	1752–1772
$\text{CCl}_3-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1784	1770

Tabela III.191

Frecvențe  $\nu(\text{O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în benzoat de metil *o*-substituit [31]

Substituentul	$\text{CCl}_4$		<i>n</i> -Hexan		$\text{CH}_3\text{CN}$	
	$\nu_{\text{CO}}$	$\epsilon$	$\nu_{\text{CO}}$	$\epsilon$	$\nu_{\text{CO}}$	$\epsilon$
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	1750	10	1745	395	1731	505
	1758	205	1723	395	(1709) <sup>1</sup>	105
	1740	55	1740	200	1733	520
	—	10	1755	425	1723	425
<i>o</i> -Cl	1740	150	1750	405	1736	480
	—	240	1733	285	1724 <sup>1</sup>	(120)
	1744	505	1750	50	1737	555
	—	(190)	1755	240	1729	(150)
<i>o</i> -Br	1740	550	1740	630	1733	540
	1750	(160)	1760	(200)	1725	(85)
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	1750	710	—	—	—	—
H	1730	1900	1755	1000	1724	750

<sup>1</sup> Umăr; între paranteze, valori apreciate

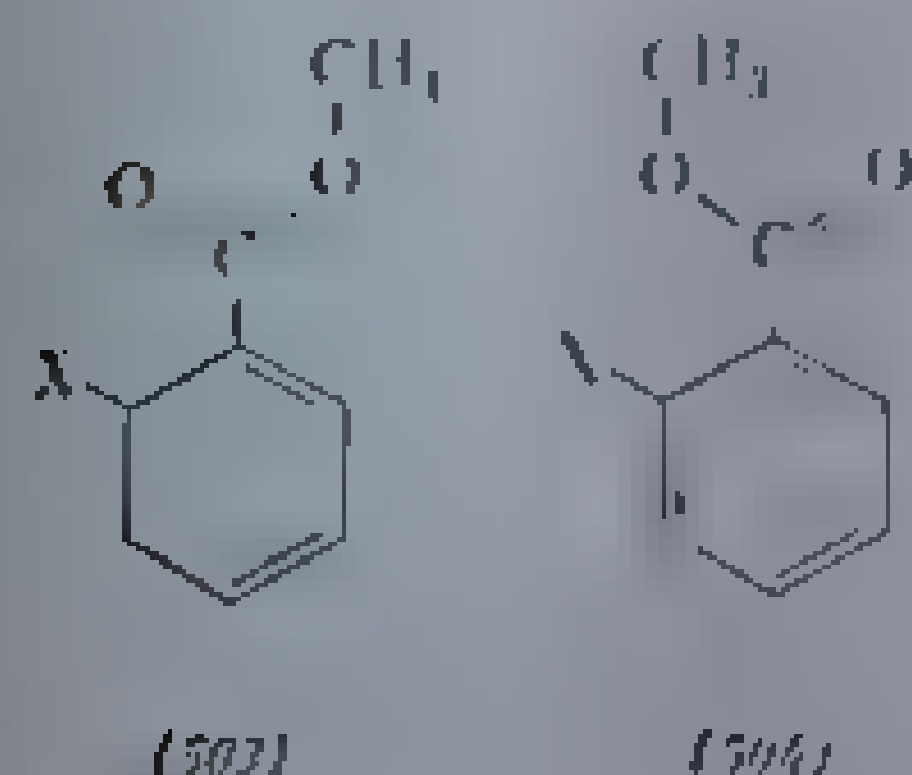
Prin analogie cu esterii alifatici  $\alpha$ -halogenați s-a atribuit banda cu frecvență mai înaltă formei mai polare (503) în care vectorii dipolului  $\text{C}=\text{O}$  și  $\text{C}=\text{N}$  sunt paraleli. Cealaltă absorbție aparține conformației (504).

10. *Esterii hidroxi-acizilor.* În esterii acidului salicilic, grupa  $\text{C}=\text{O}$  formează legături de hidrogen intramoleculare (chelative) cu hidroxilul fenolic și frec-

vența scade la  $1681\text{ cm}^{-1}$ ; deplasarea față de benzoatul de metil ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) este de  $-46\text{ cm}^{-1}$  [28]. Prezența unor grupe alchil în nucleu, în poziții care nu interferează cu sistemul chelatic, nu modifică frecvența acestei grupe. Substituenții din pozițiile 3 și 6 fac însă ca frecvența să scadă; valoarea deplasării este dependentă de volumul substituentului. În tabela III.192 s-au introdus, pentru comparație, și esterii metilici și *tert*-butilici nesubstituiți.

Tabela III.192

Frecvențe  $\nu_{\text{C=O}}$  și  $\nu_{\text{OH}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în esterii metilici ai acidului sulfonic substituit



Substituentul	$\nu_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1-Metil	1731	(320)
3-Metil	1684	(315)
1- <i>tert</i> -Butil	1730	(3110)
6-Metil	1671	(312)
3-Izopropilometil	1671	(3040)
Sulfatul de metil	1684	(3210)
Sulfatul de <i>tert</i> -butil	1671	(318)

Un *ortho*-efect asemănător se observă și la alți esterii ai *o*-hidroxi-acizilor aromatici cu substituenți învecinați cu grupa chelatică. De exemplu, esterul acidului 9-hidroxi-fenantren-10-carboxilic absoarbe la  $1649\text{ cm}^{-1}$ , frecvență mult mai joasă decât în structuri aromatice normale (nechelatizate) [29, 47].

Esterii hidroxi-acizilor nesaturați apar în formele enolice ale esterilor  $\beta$ -cetonici, care au de asemenea structuri chelatice (v. acolo).

#### b. Alte frecvențe caracteristice ale esterilor.

Spectrele esterilor acizilor carboxilici prezintă o bandă intensă între 1150 și  $1280\text{ cm}^{-1}$  [11, 48, 49], însoțită de una sau de mai multe benzi, mai mult sau mai puțin intense, între 1000 și  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Benzile au fost asociate cu diferite moduri de vibrație cuplate ale legăturilor C—O și O—R' din grupa COOR' [11, 50].

În acetați, banda intensă de la  $1240\text{ cm}^{-1}$  este scindată în numeroase cazuri. Această scindare a fost atribuită prezenței mai multor izomeri conformaționali [48, 50, 51].

În tabela III.193 se arată regiunile în care apar frecvențele caracteristice ale legăturilor C—O în diferite tipuri de esterii [49].

Din studiul poziției și intensității benzilor din această regiune se constată unele particularități utile pentru identificări [50].

Tabela III.193

Frecvențele  $\nu_{\text{C—O}}$  în esterii acizilor carboxilici [49]

Ester, R' = alchil, sterol	$\nu_{\text{C—O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
H—COOR'	1175—1185 <sup>1</sup>
R—COOR' (R = $\text{C}_2\text{H}_5$ , $\text{C}_3\text{H}_7$ , etc.)	1185—1190
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—COOR}'$	1200
$\text{CH}_3\text{—COOR}'$	1232—1257
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOR}'$	1270
$\text{CH}_3\text{—COOCH—CHR}$	1096—1159
$\text{R—COOCH}_3$	1155—1173
$\text{HlgCH}_2\text{—COOC}_2\text{H}_5$	1260—1310
$\text{Hlg}_2\text{CH—COOC}_2\text{H}_5$	1265—1278

<sup>1</sup> După [50], 1150—1220  $\text{cm}^{-1}$ .

Formiatul de metil are o pereche de benzi, notate cu *a* și *b* în tabela III.191, între circa 1150—1220  $\text{cm}^{-1}$ ; cele două componente se deplasează împreună la lungirea catenei. În general, banda cu frecvență mai joasă este mai puțin intensă, iar intensitatea relativă a ambelor scade de-a lungul seriei. În acetat pare să existe o singură bandă, dar la o examinare mai atentă apar două componente; cea cu frecvență mai înaltă este foarte slabă în acetat de metil, dar intensitatea ei crește în seria omologă. În propionatul de metil scindarea este clară, iar în butiratul și izobutiratul de metil apar mai mult de două benzi.

Prin faptul că diferiți dizolvanți influențează diferit (în funcție de puterea lor de asociere) evoluția intensității benzilor din această regiune s-a ajuns la concluzia că la vibrațiile respective ia parte și grupa carbonil. În tabela III.191 se dau frecvențele și intensitățile absolute ale unor alchil-esteri dizolvați în acetomul [50].

Tabela III.191

Frecvențe și intensități absolute<sup>1</sup> ale unor alchil-esteri [50]

Esterul	va		vb		Total $A \cdot 10^6$
	$\text{cm}^{-1}$	$A \cdot 10^8$	$\text{cm}^{-1}$	$A \cdot 10^8$	
Formiat de metil	1161	54,3	1214	92,5	147
Formiat de etil	1155	30,5	1195	140,0	170
Formiat de butil	1151	14,4	1186	162,0	176
Acetat de metil	1253	133,0	1288	10,6	144
Acetat de etil	1219	(147)	1273	(19)	166
Acetat de amil	1216	(76,5)	1260	(86)	163

<sup>1</sup> *A* este exprimat în  $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (v. p. 144).

Esterii metilici prezintă între 1350 și 1500  $\text{cm}^{-1}$  trei benzi: una intensă la 1436—1438  $\text{cm}^{-1}$  și două benzi mai slabe, la 1420—1427 și 1360—1362  $\text{cm}^{-1}$  [19]. Banda de la 1436—1438  $\text{cm}^{-1}$  dispare la dimerizare; ea a fost atribuită vibrației  $\delta\text{CH}_3$  din grupa ester  $\text{COOCH}_3$ . Banda cu frecvența de 1420  $\text{cm}^{-1}$  este ca în 15 valență carbonilor care așază  $\text{CH}_3$  învecinate cu grupa  $\text{COOCH}_3$ . Banda de la 1378  $\text{cm}^{-1}$  aparține probabil grupelor  $\text{CH}_3$  terminale din catena alcanică a acizilor alifatici.

### Lactone

La alchil-esterii alchilici și cianurici hidroxi-acizilor, lactonele prezintă absorbții caracteristice la 1700—1750  $\text{cm}^{-1}$ . Deplasarea frecvenței  $\nu\text{C=O}$ , raportată la valorile din tabelul următor, este în funcție de mărimea inelului lactonic [52—55]. În tabelul III.192 sunt date diferențele ( $\Delta\nu\text{C=O}$ ) între frecvențe  $\nu\text{C=O}$  din lactone cu inel de 4 și 7 atomi de carbon și frecvența  $\nu\text{C=O}$  din esterii alifatici saturați.

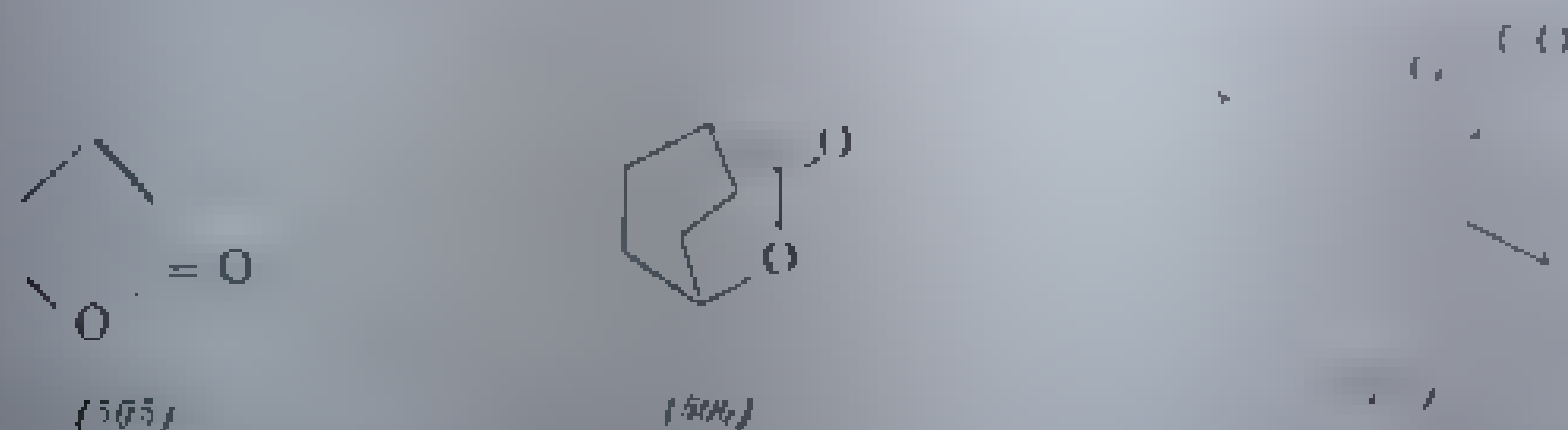
Tabela III.192

Efectul mărimii inelului asupra frecvenței  $\nu\text{C=O}$  în lactone [53,54]

Numerul atomilor de carbon din inel	4	5	6	7	Esterii alifatici saturați
Frecvența medie	1718	1730	1740	1727	1735
$\Delta\nu$ în lactone monociclice	84	10	5	8	—
$\Delta\nu$ în lactone biciclice	—	29	1	—	—

Creșterea frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  în inelul de cinci și șapte atomi este considerată ca efect al modificărilor hibridizării atomului de carbon din grupa  $\text{C}=\text{O}$  [53]. În lactonele cu inel de șase atomi, frecvența este aproape normală. Prin micșorarea inelului, ca și la analogii carboxilați (v. lactone mici), legătura carbon-oxigen dobândește un caracter mai pronunțat, ceea ce determină creșterea constantei de forță, respectiv a frecvenței legăturii. Se poate observa, de exemplu, în inelul de șapte atomi se poate interpreta printr-o înlesnire a vibrației de întindere  $\text{C}=\text{O}$ , din urma aceluiași efect [53, 56].

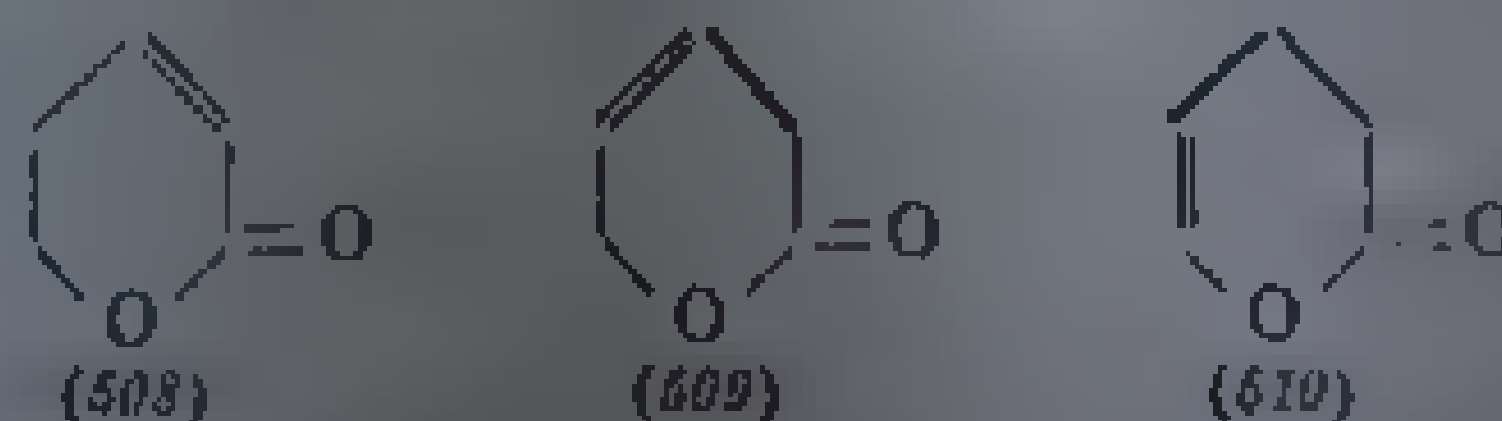
a.  **$\delta$ -Lactone.** Vibrația grupei  $\text{C}=\text{O}$  din  $\delta$ -lactone saturate are loc la aceleași frecvențe ca în esterii alifatici saturați [51-53], adică între 1700 și 1750  $\text{cm}^{-1}$  (1733-1739  $\text{cm}^{-1}$  [57]). De exemplu,  $\delta$ -valerolactonul (596) se distinge la 1740  $\text{cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ) [53]. În lactonele cu structură ciclică de tip  $\alpha,\beta$ -disubstituit, frecvențele sînt cuprinse între 1737 și 1747  $\text{cm}^{-1}$  [58]. În sistemele închise cuprinde frecvența grupei  $\text{C}=\text{O}$  din lactonă la valoarea corespunzătoare anului celui mai mic. Astfel lactonele bicyclice [2,2,2] au aceeași vibrație  $\delta$ -lactonice, corespunzătoare unui inel de șase atomi; 2-oxabicyclo [2,2,2] octan-5-ona (597) absoarbe la 1739  $\text{cm}^{-1}$  [53].



Lactonele oxa-biciclo [3,2,1]octanice, de exemplu (597) conțin un inel de cinci și un inel de șapte atomi; frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  corespunde inelului de cinci atomi,  $\gamma$ -lactonic.

Într-o serie de spiro-lactone tensionate din clasa sterolilor s-au obținut frecvențe între 1786 și 1793  $\text{cm}^{-1}$  [48].

În  $\delta$ -lactonele nesaturate, frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  depinde de poziția dublei legături față de grupa  $\text{C}=\text{O}$  [59]. În lactone  $\alpha,\beta$ -nesaturate (598) frecvența scade ca și în esterii  $\alpha,\beta$ -nesaturați, la 1708-1710  $\text{cm}^{-1}$  (uneori banda este scindată; v.  $\gamma$ -lactone); frecvența revine la normal în compuși neconjugați (599) care absorb între 1725 și 1740  $\text{cm}^{-1}$ . Prezența dublei legături în vecinătatea oxigenului alcoolic al moleculei mărește frecvența (ca și la esterii alcoolilor vinilici, v. acolo); lactonele de tipul (610) absorb la 1770-1775  $\text{cm}^{-1}$ .



Cumarina are frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  la 1695-1710  $\text{cm}^{-1}$  în cloroform [60] și la 1730  $\text{cm}^{-1}$  în ulei de parafină [61]. Aceeași frecvență apare în 1-hidroxi-cumarine; absorbția compuşilor hidroxi-cumarinici substituiți în poziția 3 este deplasată pînă la 1704-1730  $\text{cm}^{-1}$  [62, 63].

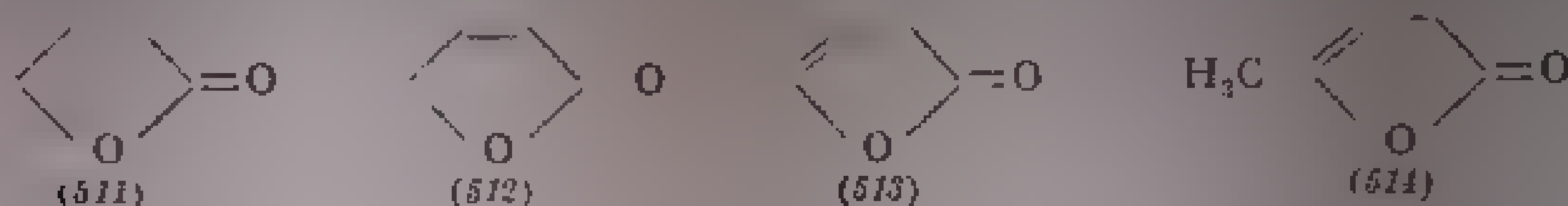
**Alte vibrații caracteristice din  $\delta$ -lactone.** Vibrațiile de deformare ale grupei  $\text{CH}_2$  din poziția  $\alpha$  față de grupa  $\text{C}=\text{O}$  dau loc la absorbții între 1418 și 1422



$\text{cm}^{-1}$ ; grupa  $\text{CH}_2$  din poziția  $\alpha$  față de oxigen absoarbe la  $1400 \text{ cm}^{-1}$  [58]. Frecvența vibrației  $\nu\text{C}=\text{O}$  apare la  $1220-1210 \text{ cm}^{-1}$  [57].

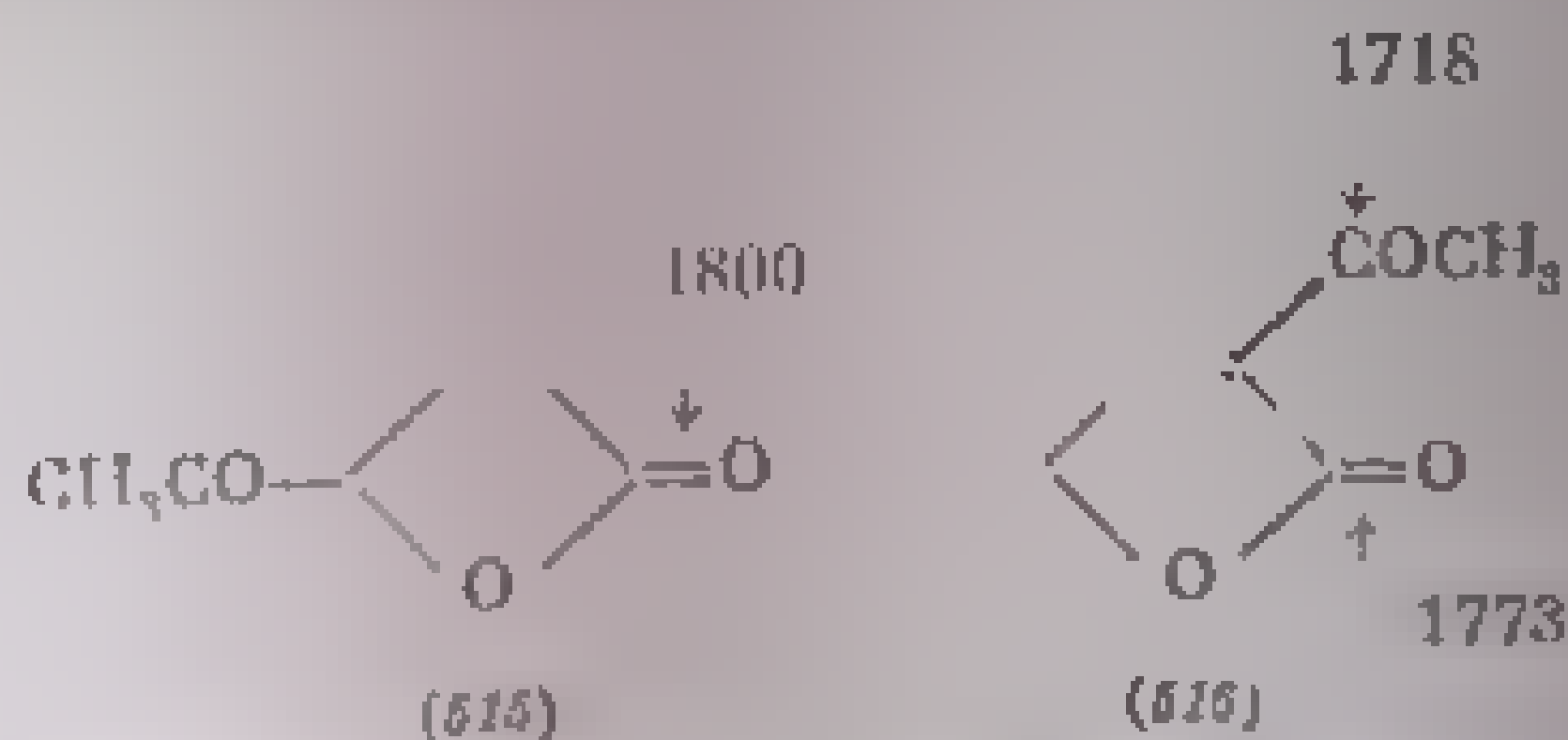
b.  $\gamma$ -Lactone. Frecvența  $\nu\text{CO}$  din  $\gamma$ -lactonele saturate este cu  $35-40 \text{ cm}^{-1}$  mai înaltă decât în  $\delta$ -lactone [52, 53, 54]. Cauza măririi frecvenței a fost arătată mai înainte.  $\gamma$ -Butirolactona (511) absoarbe la  $1775 \text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ) [5, 53]. Frecvența variază puțin cu natura dizolvanului și cu starea de agregare a probei; astfel  $\gamma$ -lactonele absorb la  $1775-1790 \text{ cm}^{-1}$  în tetraclorură de carbon, la  $1770-1785 \text{ cm}^{-1}$  în cloroform și la  $1770 \text{ cm}^{-1}$  în stare solidă [58].

$\gamma$ -Lactonele  $\alpha,\beta$ -nesaturate (512) (și unele  $\delta$ -lactone  $\alpha,\beta$ -nesaturate) au banda  $\nu\text{CO}$  scindată în două componente de intensități inegale cu frecvența de  $1785$  și  $1755 \text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CS}_2$ ). Intensitatea relativă a celor două benzi variază cu polaritatea dizolvanului și cu temperatura [61]. Se atribuie vibrației normale  $\nu\text{CO}$  banda de frecvență mai joasă ( $1755 \text{ cm}^{-1}$ ) [58]; cea de-a doua bandă a fost atribuită unei rezonanțe Fermi cu o armonică [65]. Intensitatea benzii cu frecvență mai înaltă scade la creșterea polarității dizolvanului [54].

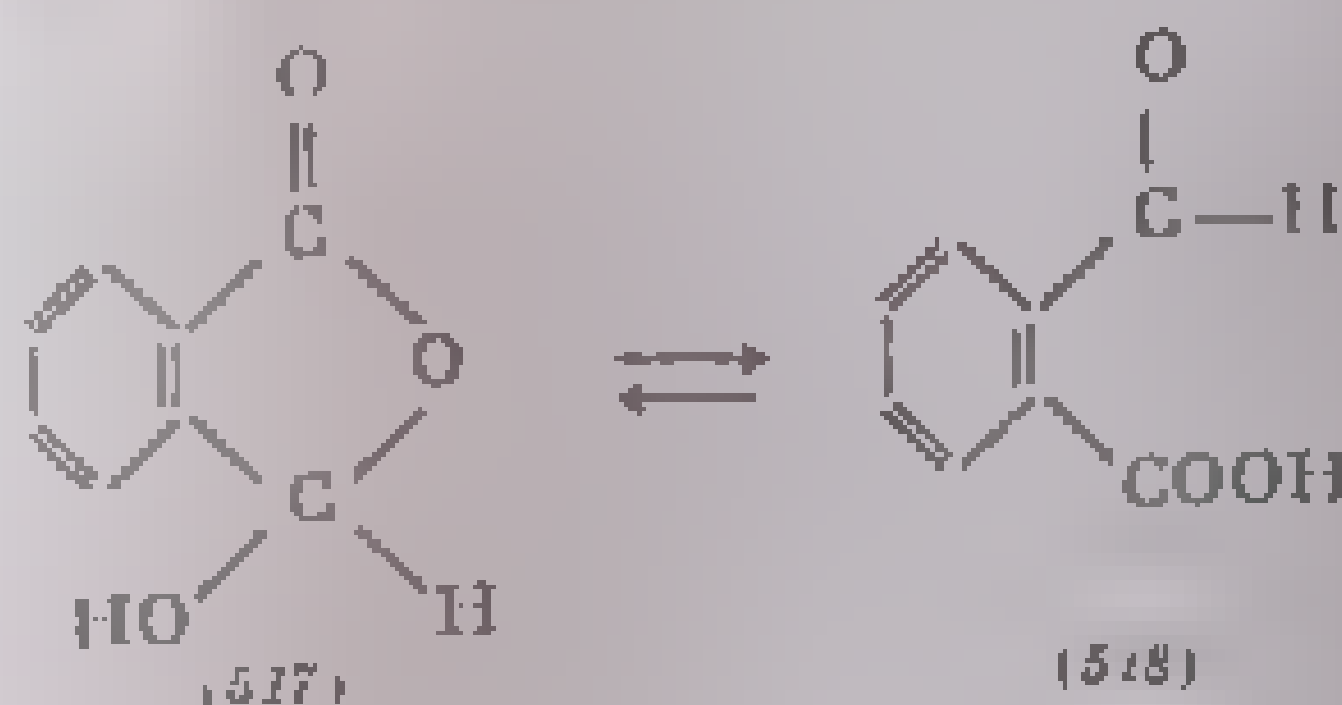


Absorbția  $\nu\text{C}-\text{C}$  din aceste lactone apare la  $1620-1630 \text{ cm}^{-1}$  [58].

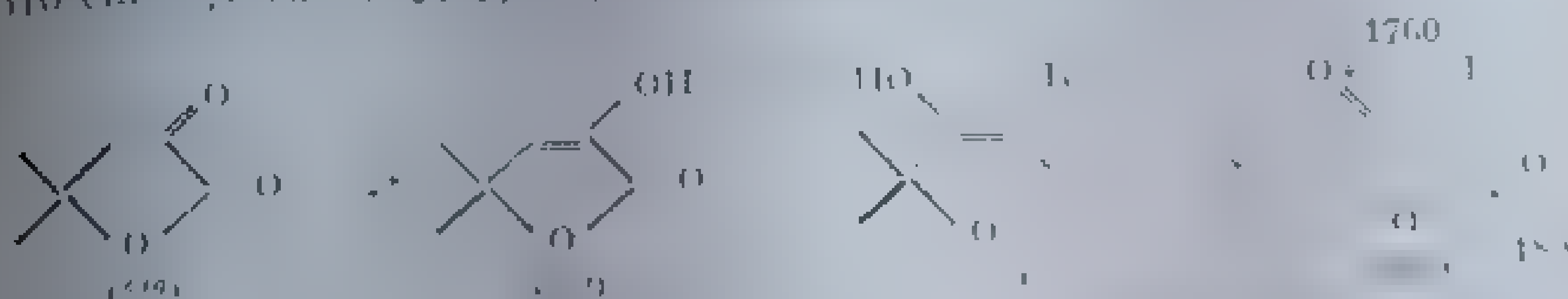
În  $\gamma$ -lactonele  $\beta,\gamma$ -nesaturate (513) [5, 32, 65] frecvența  $\nu\text{CO}$  este de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (corespunzătoare unei enol-lactone) [66].  $\alpha$ -Angelica-lactona (514) absoarbe la  $1799 \text{ cm}^{-1}$  [66].  $\gamma$ -Lactonele substituie cu grupe electronegative în poziția  $\gamma$  au de asemenea frecvențe  $\nu\text{C}=\text{O}$  mai înalte ( $1800 \text{ cm}^{-1}$ ). Efectul  $-I$  al grupei  $\text{C}=\text{O}$  din vecinătatea oxigenului rezultă din compararea celor două acetil- $\gamma$ -butirolactone izomere, (515) și (516); frecvența  $\nu\text{CO}$  din inelul lactonic este de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  în (515) și de  $1773 \text{ cm}^{-1}$  în (516); grupa  $\text{CO}$  din restul acetil absoarbe la  $1718 \text{ cm}^{-1}$  [5].



În cazul (517) [67, 68], frecvența  $\nu\text{CO}$  este cuprinsă între  $1750$  și  $1780 \text{ cm}^{-1}$ . Spectrul infraroșu a arătat în multe cazuri la stabilirea tautomeriei (517)  $\rightleftharpoons$  (518) [67, 69].

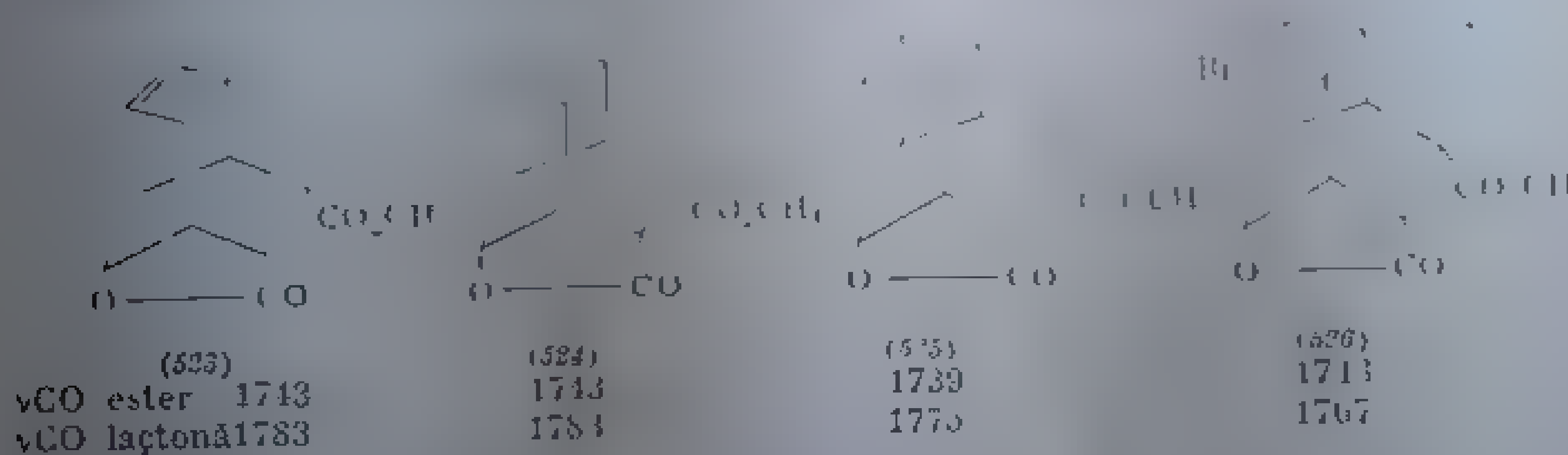


În lactonele acizilor  $\gamma$ -hidrici și  $\alpha$ -hidrici (ciclopentan-2-one) [70] de tipul (519), forma enolică (520) prezintă următoarele absorbții:  $\nu\text{CO}$  la  $1760\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{OH}$  la  $3510\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{C}=\text{C}$  la  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

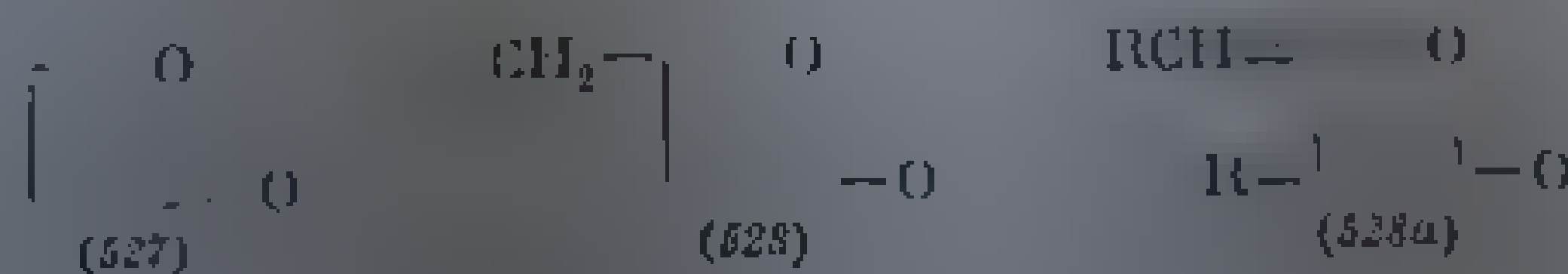


În spectrul acidului treonic se pot identifica două absorbții ale ambelor forme tautomere (521) și (522) [54]. În forma cetonică (521), frecvența grupei CO din legătura lactonică este de  $1800\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CO}$  cetonic este de  $1700\text{ cm}^{-1}$  (soluție în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Forma enolică (522) are următoarele absorbții:  $\nu\text{CO}$  la  $1740-1750\text{ cm}^{-1}$  în compușii în care R nu este hidrogen;  $\nu\text{C}=\text{C}$  apare la  $1670\text{ cm}^{-1}$  când R este alchil și la  $1630\text{ cm}^{-1}$ , când R este H. Absorbția  $\nu\text{OH}$  provoacă o bandă largă centrată la  $2800-2900\text{ cm}^{-1}$  (hidroxil chelatic) [71].

În lactonele (523)–(526) se pot distinge atât absorbția grupei CO lactonice, cât și cele corespunzătoare grupei CO ester [72].



c.  $\beta$ -Lactone. Frecvența  $\nu\text{CO}$  din  $\beta$ -lactone este cu aproape  $100\text{ cm}^{-1}$  mai înaltă decât în esterii acidei sau în  $\delta$ -lactone. Această deplasare accentuată se atribuie modificării de hibridizare determinată de tensiunea din sistemul de patru atomi.  $\beta$ -Propiolactona (527) absoarbe la  $1841\text{ cm}^{-1}$  în soluție de tetraclorură de carbon și la  $1834\text{ cm}^{-1}$  în metanol [53];  $\Delta\nu\text{CO}$  de  $7\text{ cm}^{-1}$  arată că tendința de a forma legături de hidrogen este mai mică la  $\beta$ -lactone decât la  $\gamma$ -lactone ( $\Delta\nu\text{CO} = 12\text{ cm}^{-1}$ ) sau  $\delta$ -lactone ( $\Delta\nu\text{CO} = 15\text{ cm}^{-1}$ ) [73].




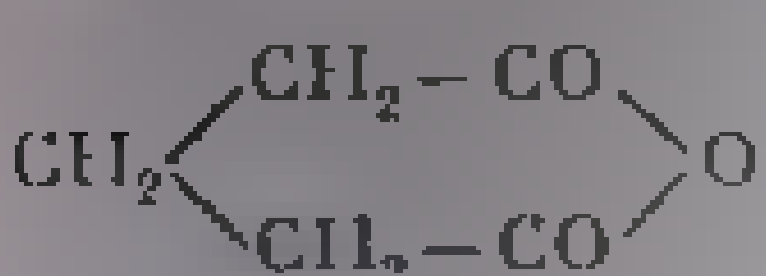
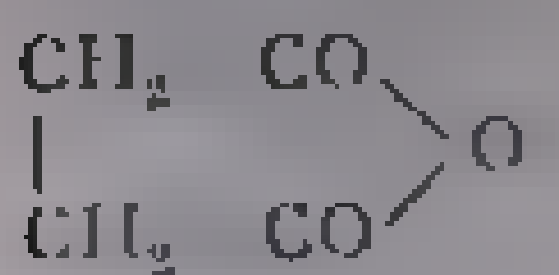
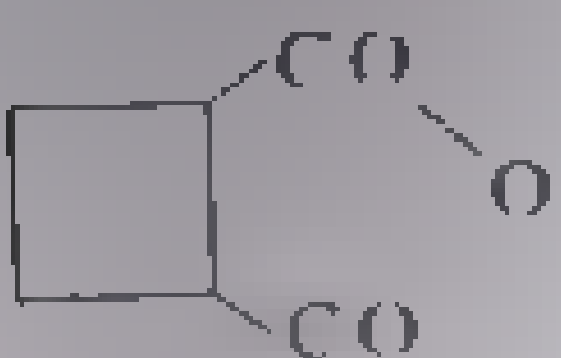
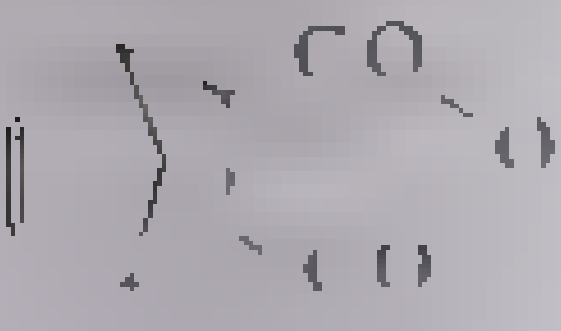
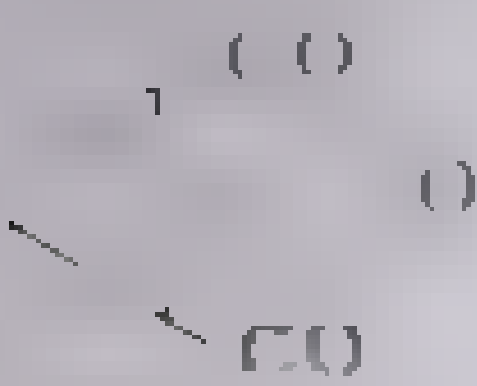
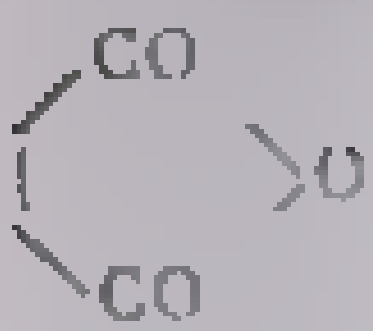
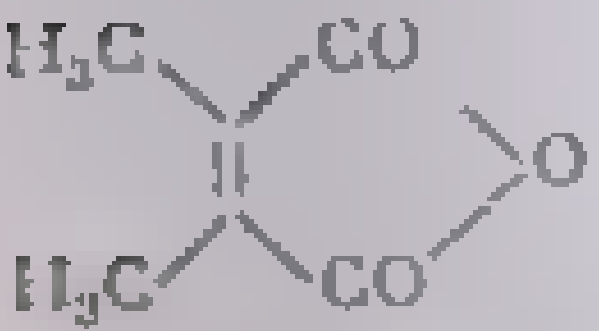
În dimerul etenei (528), frecvența  $\nu\text{CO}$  crește; în spectru apar două benzi la  $1900$  și  $1867\text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ). Banda cu frecvență (neobișnuit de înaltă) de  $1708\text{ cm}^{-1}$  se atribuie legăturii duble exociclice [74, 75]. În dimerii aldoketenelor cu structură lactonică (528a) benzile apar la  $1910$ ,  $1857$  și  $1710\text{ cm}^{-1}$  [75a].

## c ANHIDRIDE

Anhidridele acizilor carboxilici se caracterizează printr-un dublet în regiunea  $1750-1850\text{ cm}^{-1}$ , datorită vibrațiilor cuplate ale celor două grupe  $\text{C}=\text{O}$  [76-78]. Banda cu frecvență mai înaltă se atribuie vibrației simetrice, iar cea cu frecvență mai joasă, vibrației asimetrice [78, 79]. În tabela III.196 sînt redată frecvențele  $\nu\text{CO}$  din cîteva anhidride caracteristice [78].

Tabela III.196

Frecvențe de vibrații  $\nu\text{CO}$  în anhidride, în  $\text{cm}^{-1}$  [78]

Anhidrida	Vibrația				Raportul D.O.asim D.O.sim
	$\nu\text{CO sim}$	D.O. sim <sup>2</sup>	$\nu\text{CO asim}$	D.O. asim <sup>2</sup>	
	1825	0,150	1751	0,140	0,92
$(\text{R}-\text{CO})_2\text{O}^1$	1800-1825	0,150- 0,190	1740- 1760	0,140 0,150	0,81-0,9
	1812	0,065	1764	0,170	2,7
	1866	0,054	1792	0,367	6,8
	1859	0,042	1786	0,264	6,3
	1855	0,038	1783	0,362	7,6
	1842	0,048	1799	0,402	8,4
	1835	0,030	1770	0,268	9,0
	1812 (1845)	0,050	1757	0,460	9,2

<sup>1</sup> R = alchil

<sup>2</sup> D.O. sim = densitatea optică a benzil cu frecvența înaltă.

<sup>3</sup> D.O. asim = densitatea optică a benzil cu frecvența joasă.

La anhidridele ciclice ale acizilor carboxilici saturați, intensitatea cu o două benzi (1800–1825 și 1740–1760  $\text{cm}^{-1}$ ) este aproape aceeași (raportul densităților optice este egal cu 0,8–0,9) (vezi tabela III.196).

Distanța mare (70–80  $\text{cm}^{-1}$ ) între cele două benzi nu poate fi explicată numai printr-un cuplaj mecanic între cei doi oscilatori (0–0), teoretic, un astfel de cuplaj nu ar duce la o scundare mai mare de 10–15  $\text{cm}^{-1}$ . S-ar putea trebuie atribuită și unor efecte electronice [80].

În anhidridele acizilor  $\alpha,\beta$ -nesaturați, conjugarea de  $\pi$  face să scadă de 20–40  $\text{cm}^{-1}$  a frecvenței de vibrație simetrică, ceea ce ar înlocui vibrația asimetrică) își păstrează poziția, de exemplu, anhidrida dimetil-maleică are dubletul la 1780 și 1725  $\text{cm}^{-1}$  [76]. Această deplasare a benzii de vibrație simetrică spre frecvențe mai joase are loc și la anhidridele aciclice. Anhidrida benzoică absoarbe la 1789  $\text{cm}^{-1}$  și 1727  $\text{cm}^{-1}$  [76].

În anhidridele ciclice se observă o ciclizare care are loc în sens invers, ambele benzi se deplasează spre frecvențe mai înalte. Anhidridele cu inel de șase atomi, lipsite de tensiune, au o frecvență apropiată de cea a anhidridei alifatice. Anhidrida glutarică absoarbe la 1812 și 1764  $\text{cm}^{-1}$ . Raportul intensităților este însă deosebit de cel al anhidridelor aciclice: în timp ce intensitatea benzii cu frecvența joasă rămâne aproape aceeași ca în compusul aciclic, intensitatea benzii cu frecvență înaltă scade simțitor (raportul densităților crește). În anhidrida succinică (inel de cinci atomi), din cauza modificărilor de hibridizare [53] determinate de tensiune, frecvența crește (1866 și 1792  $\text{cm}^{-1}$ ). Intensitatea primei benzi este de același ordin de mărime ca în anhidrida glutarică, în timp ce intensitatea benzii de frecvență joasă crește foarte mult.

Poziția benzilor în seria anhidridelor acizilor 1,2-dicarboxilici (cu inel de cinci atomi de ex. anhidrida succinică substituită) nu este influențată simțitor de modul de substituție. Situația este aproximativ aceeași dacă sistemul succinic face parte dintr-un inel cicloalcanic (tabela III.196). Se observă, totuși, o creștere a frecvenței la trecerea de la anhidrida acidului *cis*-1,2-ciclobutan-dicarboxilic la anhidrida acidului *cis*-1,2-ciclopropan-dicarboxilic.

În anhidridele acizilor 1,2-dicarboxilici nesaturați, efectul conjugării și al ciclizării par să se compenseze și frecvențele dubletului se disting greu de ale anhidridelor aciclice. Anhidrida maleică absoarbe la 1835 și 1770  $\text{cm}^{-1}$ , iar anhidrida dimetil-maleică, la 1812 și 1757  $\text{cm}^{-1}$  [80]. Intensitățile celor două benzi au comportare analogă cu ale anhidridei succinice. Substituția la

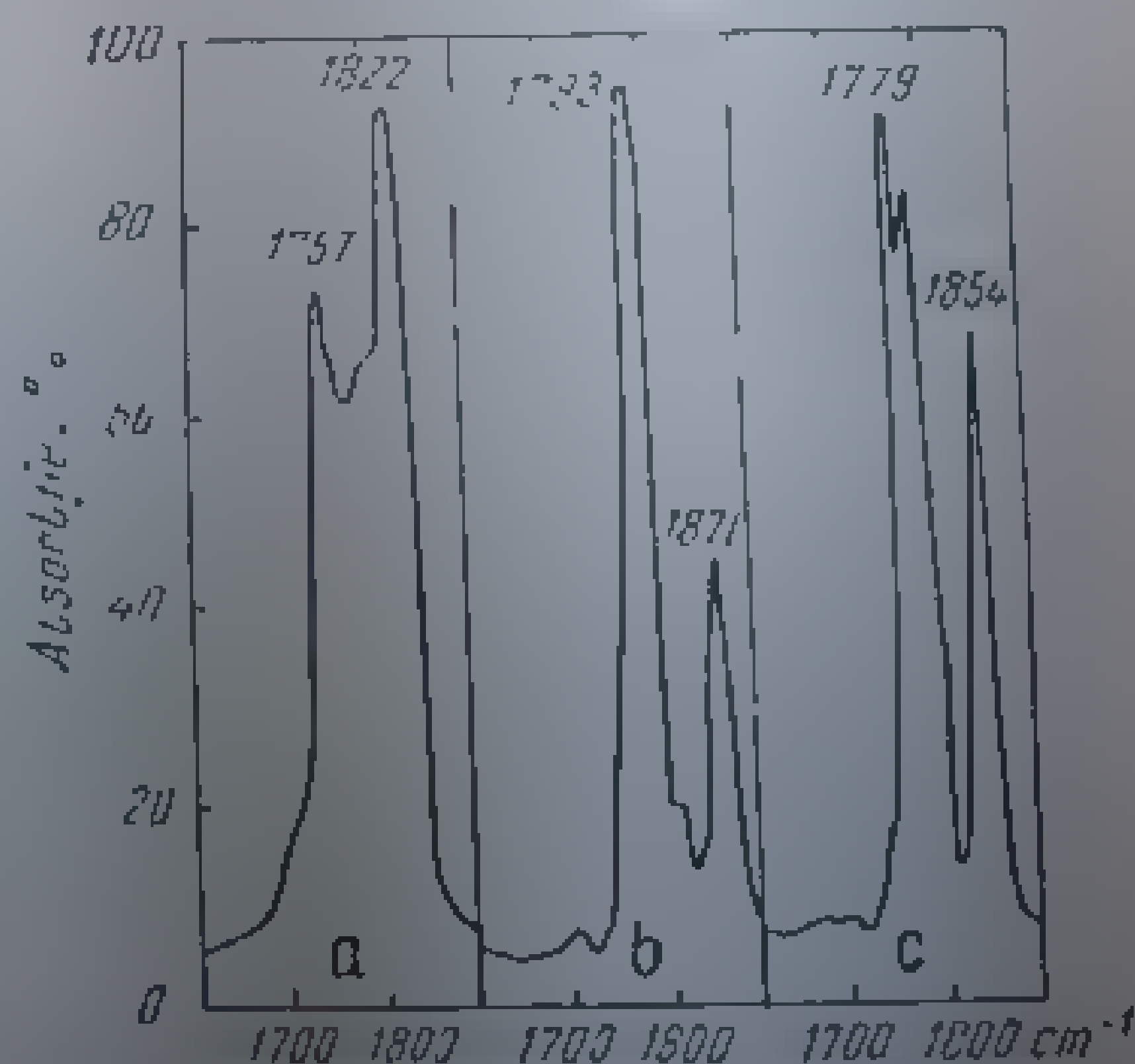


Fig. 111.90. Spectrele infraroșii ale anhidridelor acetice (a), succinice, (b) și italice (c) în regiunea  $\nu_{\text{C=O}}$ .

dubla legătură cu una sau cu două grupe  $\text{CH}_3$  scade frecvența absorbției mai puțin intense cu aproximativ  $30\text{ cm}^{-1}$  (v. anhidridele metil- și dimetil-maleice). Compensarea efectului conjugării cu al ciclizării la melul de cinci atomi se observă și la anhidridele acizilor aromatici 1,2-dicarboxilici: de exemplu, cele două benzi ale anhidridei ftalice apar la  $1815$  și  $1775\text{ cm}^{-1}$ , iar anhidrida acidului naftalin-1,2-dicarboxilic absoarbe la  $1818$  și  $1783\text{ cm}^{-1}$  [76]. În acest caz, distanța dintre cele două benzi este mai mică [79].

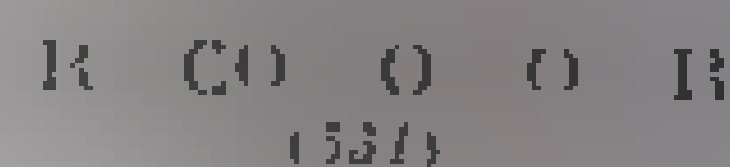
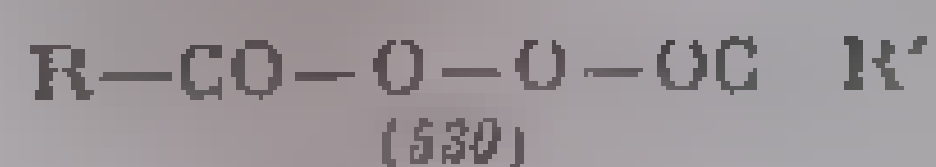
În fig. III.99 este redată regiunea  $\nu\text{CO}$  din spectrele următoarelor anhidride: acetică, succinică și ftalică [81]. Se remarcă variația intensității relative a celor două benzi, precum și variația frecvenței dubletului.

În anhidridele acizilor  $\alpha$ -halogenați, ambele benzi sînt deplasate spre frecvențe mai înalte; de exemplu, anhidrida acidului trifluor-acetic  $(\text{F}_3\text{C}-\text{CO})_2\text{O}$  absoarbe la  $1881$  și  $1818\text{ cm}^{-1}$  [76].

Se menționează ca absorbția caracteristică pentru toate anhidridele ciclice și aciclice, o bandă între  $1160$  și  $1250\text{ cm}^{-1}$  [82].

#### D. PERACIZI, PERESTERI ȘI PEROXIZI

Peracizii (529) și peroxizii (530) sînt derivați ai apei oxigenate, rezultați formal prin înlocuirea unuia sau a celor doi atomi de hidrogen cu radicali organici acil sau aroil. În peresteri (531), unul dintre atomii de hidrogen este înlocuit cu un radical acil sau aroil, iar celălalt, cu un radical  $\text{R}'$  alchil sau aril.



Legăturile comune caracteristice acestor compuși sînt, pe de o parte, legătura  $\text{O}-\text{O}$  și, pe de altă parte, legăturile  $\text{C}-\text{O}$  din restul acil. Absorbția legăturii  $\text{O}-\text{O}$  în apă oxigenată sau în  $\text{D}_2\text{O}_2$  este puțin intensă; banda apare la  $877\text{ cm}^{-1}$  în spectrul  $\text{H}_2\text{O}_2$  și are aproximativ aceeași poziție în spectrul  $\text{D}_2\text{O}_2$  [83]. În derivații organici (529), (530) și (531) se prevede de asemenea o absorbție slabă în aceeași regiune; ea este însă greu de identificat din cauza că atât masa molară, cît și constanta de forță a acestei legături este foarte apropiată de a legăturii  $\text{C}-\text{O}$  și  $\text{C}=\text{O}$ , și na poate fi deosebită de absorbțiile acestora. Într-o serie de compuși alchilici există o bandă între  $830$  și  $890\text{ cm}^{-1}$ , cu o intensitate variabilă [84, 85]. Sînt caracteristice în schimb absorbțiile grupelor  $\text{C}-\text{O}$  și  $\text{C}=\text{O}$ . În peracizi și peroxizi, absorbția este deplasată din cauza influenței exercitate de cei doi atomi de oxigen învecinați.

Peroxizii de acil au formula  $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{OC}-\text{R}'$ , în care  $\text{R}$  și  $\text{R}'$  sînt radicali alchil și aril. Aceștia prezintă două benzi de absorbție intense în regiunea vibrațională  $\text{C}-\text{O}$  (v. tab. III.197) la  $1810-1820\text{ cm}^{-1}$  și la  $1785-1795\text{ cm}^{-1}$ . Distanța dintre cele două benzi de absorbție ale dubletului este de aproximativ  $25\text{ cm}^{-1}$ . Peroxizii de aroil, în care  $\text{R}, \text{R}' = \text{aril}$ , absorb la  $1780-1805\text{ cm}^{-1}$  și la  $1758-1784\text{ cm}^{-1}$ . În peroxizii alchilici acil-aril [(530) cu  $\text{R} = \text{alchil}$  și  $\text{R}' = \text{aril}$ ], cele două benzi au frecvențele cuprinse între  $1796$  și  $1811\text{ cm}^{-1}$  și  $1771$  și  $1786\text{ cm}^{-1}$ . În tabela III.197 se prezintă frecvențele citorva peroxizi de acil, aroil și peroxizi mici.

Tabela III.197

Frecvența  $\nu_{CO}$  în peroxizi [88]

Grupa RCO	Dizolventul	$\nu_{CO}$ , cm <sup>-1</sup>		$\Delta\nu_{CO}$	$\nu_{CO}$ med
		1	2		
Alifatici					
Acetil	CCl <sub>4</sub>	1808	1808	0	1808
Octanol	Idem	1809	1809	0	1809
Dodecil	"	1808	1808	0	1808
Myristol	"	1808	1808	0	1808
Stearol	"	1808	1808	0	1808
Aromatici					
Etanol	Dioxan	1781	1781	0	1781
<i>p</i> -Nitrobenzoi	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1781	1781	0	1781
<i>p</i> -Iodbenzoi	Idem	1782	1781	1	1781
<i>p</i> -Brombenzoi	"	1782	1781	1	1782
<i>p</i> -Clorbenzoi	"	1782	1782	0	1782
<i>p</i> -Fluorbenzoi	"	1783	1783	0	1783
Benzoi	"	1789	1787	2	1788
<i>p</i> -Tolui	"	1789	1787	2	1788
<i>p</i> -Metoxibenzoil	"	1780	1778	2	1779
Miești					
Acetilbenzoi	CCl <sub>4</sub>	1811	1773	38	1792
Stearoil-benzoi	Idem	1811	1780	31	1795
Benzoi <i>p</i> -nitro-benzoi	"	1787	1773	14	1780

Prezența unui dublet în regiunea  $\nu_{CO}$  a fost atribuită unui cuplaj între vibrațiile simetrică și asimetrică ale sistemului peroxidic [86–88]. O scindare de același fel are loc și în anhidride la care distanța dintre cele două absorbții este însă mult mai mare (circa 60 cm<sup>-1</sup>) fiind atribuită unor cauze electronice [80]. Absorbțiile peroxizilor se deosebesc de ale anhidridelor și prin frecvența mai înaltă, cum și prin conturul mai ascuțit al benzilor.

În peroxizi miești de acil-aroi, cele două absorbții C=O au frecvențe diferite (neperturbate). Peroxidul de acetil-benzoi  $CH_3CO-O-O-OC_6H_5$  are o absorbție la 1811 cm<sup>-1</sup> (tabela III.197, coloana 1) care poate fi atribuită grupe acetil (analogă absorbției de la 1808 cm<sup>-1</sup> din  $CH_3CO-O-O-OCCl_3$ ) și una la 1779 cm<sup>-1</sup> (coloana 2), atribuită grupei benzoil (analogă absorbției de la 1778 cm<sup>-1</sup> din  $C_6H_5CO-O-O-OCC_6H_5$ ).

Din tabela III.197 rezultă că frecvența din peroxizi de acil alifatici nu variază cu lungimea catenei alchil. În seria peroxizilor de benzoil substituiți în poziția *para* a inelului benzenic se observă o creștere ușoară a frecvenței medii la compuși cu substituenți acceptori de electroni (cu efect  $-I$  și  $-E$ ) și o scădere a frecvenței medii la compuși cu substituenți donori (cu efect  $+E$ ). Acest fapt pledează în favoarea ipotezei unei influențe electronice asupra vibrației; efectul este mai pronunțat în cazul vibrației asimetrice cum era și de așteptat. (Efectul  $-I$ ,  $-E$  la *para*-nitro, față de  $+I$ ,  $+E$  la *para*-metoxi.)

Peresterii  $R-CO-O-O-R'$  au o singură absorbție  $\nu_{CO}$  între 1758 și 1783 cm<sup>-1</sup> (tabela III.198) care se extinde uneori între 1747 și 1820 cm<sup>-1</sup> [88]. Frecvența caracteristică se deosebește ușor de frecvența  $\nu_{CO}$  din esterii noi-



mali ( $1715 - 1765 \text{ cm}^{-1}$ ); această bandă este curent folosită în controlul reacțiilor chimice pentru dozarea conținutului de perester.

În acidul perbenzoic, absorbția intensă de la  $1732 \text{ cm}^{-1}$  corespunde unei legături  $\text{C}=\text{O}$  perturbate printr-o legătură de hidrogen (pentru grupa neasociată ar fi de așteptat o absorbție la  $1780 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tabelă III 198

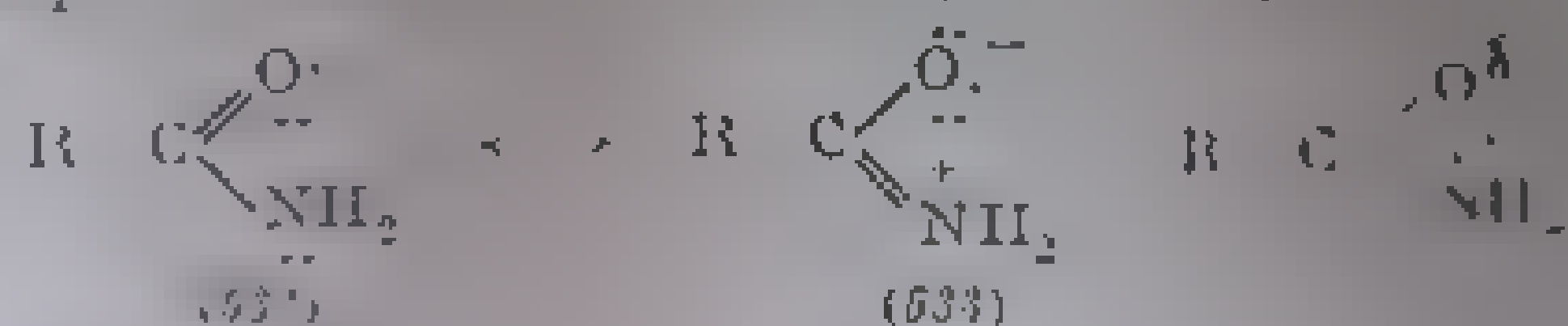
Frecvențe caracteristice  $\nu_{\text{CO}}$  în peresteri și peracizi [88]

Compusul	Dizolvantul	$\nu_{\text{CO}} \text{ cm}^{-1}$
<i>tert</i> -Butil-peracetat	—	1783
<i>tert</i> -Butil-perbenzoat	—	1758
Di- <i>tert</i> -butil-pirataat	$\text{CCl}_4$	1772
Acid perbenzoic	$\text{CCl}_4$	1732

În regiunea absorbției  $\nu_{\text{OH}}$ , banda de la  $3250 \text{ cm}^{-1}$  corespunde unei vibrații a grupei  $\text{OH}$  asociat (probabil intramolecular). Cercetarea relațiilor dintre frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  și tăria legăturii  $\text{O}-\text{O}$ , deci ușurința de descompunere a peroxizilor a dus la observația că, cu cât frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  este mai înaltă, legătura  $\text{O}-\text{O}$ , respectiv  $\text{O}-\text{H}$ , este mai slabă [88]. Aceasta corespunde și cu proprietățile chimice ale acestor compuși.

## E. A M I D E

În grupa funcțională a amidelor există o conjugare internă puternică  $p-\pi$ , reprezentată prin structurile limită (532) și (533):



Mobilizarea mare a electronilor participanți la azotului în comparație cu cea din grupurile amoniacale este datorată cu putere electronegativă a acestui atom (vezi 7.12), participarea în măsura mai mare a structurii (533). Din această cauză, energia legăturii  $\text{C}-\text{O}$  scade, iar ordinul legăturii  $\text{C}-\text{N}$  crește făcând să scadă, respectiv să crească, frecvențele de vibrație corespunzătoare.

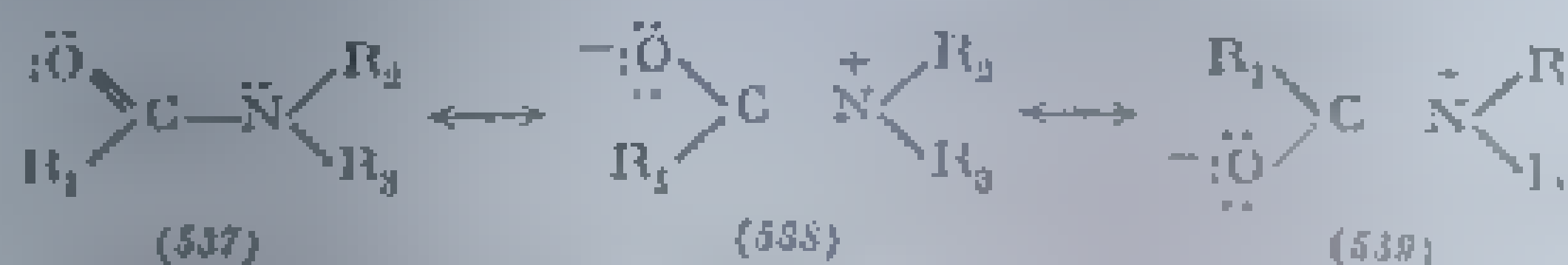
În compusul chimic amoniacal grupul  $\text{CONH}_2$ , astfel încât banda la  $3400 \text{ cm}^{-1}$  [9], pe care o poate influența a contribuit la confirmarea structurii amidice (532) în defavoarea structurii izoamidice tautomere (534).



În anionul amidic mezoimer se admite participarea aproximativ egală a celor două structuri (535) și (536) (ca și la ionul de carboxilat),



Datorită conjugării, grupa amidică este plană. Rotația liberă a legăturii C—N (parțial dublă) este împiedicată; aceasta permite apariția unei izomerii *cis-trans* de tipul (537)–(539) [89].



Amidele au fost intens studiate în ultimii zece ani, în special cu stabilirea structurii penicilinei [30], a legăturii de hidrogen în peniciline și derivați [91–93] și din derivații ai ureei [94]. Amidele formează complexe care produc absorbțiile din amide – faculți caracteristice de absorbție care pot fi interpretate încooradante [95–102]. Din punct de vedere spectroscopic, constituie o variația frecvențelor celor trei posibilități de vibrație ale legăturilor de hidrogen.

Frecvențele caracteristice ale amidelor sînt cele datorite legăturilor C=O, C—N și N—H (în amide primare și secundare; în spectrele amidelor terțiare lipsesc, bineînțeles, absorbțiile datorite grupelor N—H).

Absorbțiile corespundă acelor trei regiuni ale spectrului: 1650–1550, 1470–1700 și 1300–1400  $\text{cm}^{-1}$ . Dintre acestea, primele două au o importanță deosebită.

Benziile din regiunea 3000  $\text{cm}^{-1}$  sînt datorite vibrațiilor de valență ale legăturilor N—H din grupele  $\text{NH}_2$  și  $\text{NHR}$ . Amidale primare prezintă (ca și aminele primare) două absorbții corespunzînd vibrațiilor asimetrice (540) și simetrice (541) ale grupelor  $\text{NH}_2$ . Amidale secundare prezintă o singură bandă



care, în unele cazuri, este scindată în două componente. Posibilitatea izomeriei *cis-trans* [(538)–(539), R<sub>2</sub> = H] face ca în spectrele unor amidale secundare, în soluție, să apară două benzi, corespunzătoare celor doi izomeri.

Formarea legăturilor de hidrogen între grupele C=O și N—H provoacă deplasări mari de benzi, mai ales în spectrele amidelor în stare solidă [102 a]. Gradul și modul de asociere poate fi urmărit, în spectrele soluțiilor la diferite concentrații; ca și în cazul compușilor hidroxilici, aspectul și poziția benzilor de absorbție constituie elemente de bază în stabilirea structurii și configurației moleculare.

În regiunea 1470–1700  $\text{cm}^{-1}$ , toate amidale prezintă benzi caracteristice, al căror număr este determinat de structura moleculei respective. Originea benzilor nu este însă deplin lămurită. Contribuția principală aparține vibrației de valență a legăturii C=O și vibrației de deformare a legăturii N—H. Este uzuală notația cu cifre romane, după cum urmează: *banda amidă I*, atribuită vibrației de valență a grupului C=O, *banda amidă II*, atribuită vibrației de deformare N—H, și *banda amidă III*, atribuită vibrației de valență C—N cuplată cu o vibrație N—H [22, 97, 98].

În ultimul timp există o tendință tot mai pronunțată de a trata grupa  $\text{CONH}_2$  ca o unitate vibrațională complexă, care implică vibrații de valență ale grupei  $\text{C}=\text{O}$ — $\text{N}$  și vibrații de deformare ale grupei  $\text{NH}_2$  sau  $\text{NH}$  [100—102].

Verificarea atribuțiilor empirice prin studiul unor amide substituite izotopic a confirmat contribuția majoră a vibrației  $\nu\text{C}=\text{O}$  la apariția benzii amidă I. Originea benzilor amidă II și amidă III este controversată [101—102].

O bandă care se remarcă la aproximativ  $700\text{ cm}^{-1}$  numai în spectrele amidelor secundare asociate este atribuită unei deformării în afara planului a legăturii  $\text{NH}$  și este cunoscută sub denumirea de *bandă amidă V*.

*Benzile amidă IV și VI* au fost atribuite unor vibrații de schelet; ele apar la circa  $600\text{ cm}^{-1}$  în amidele secundare și la aproximativ  $1400\text{ cm}^{-1}$  în amidele primare [97].

## 1. Amide primare

a. **Vibrația  $\nu\text{NH}$ .** În soluții diluate, amidele primare absorb la circa  $3415$  și  $3530\text{ cm}^{-1}$  datorită vibrațiilor de valență simetrice (541) și asimetrice (549) ale grupei  $\text{NH}_2$  [98, 103].

În seria omologă a amidelor acizilor alifatici saturați, cu doi pînă la 12 atomi de carbon, frecvența  $\nu\text{NH}_{\text{sim}}$  este cuprinsă între  $3410$  și  $3413\text{ cm}^{-1}$ , iar frecvența  $\nu\text{NH}_{\text{asim}}$ , între  $3526$  și  $3532\text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CHCl}_3$ ) [98]. Poziția benzii nu este influențată de lungimea sau de ramificarea catenei. De exemplu, amida acidului izobutiric absoarbe la  $3528$  și  $3412\text{ cm}^{-1}$ , iar a acidului izovalerianic la  $3529$  și  $3412\text{ cm}^{-1}$ .

Intensitatea benzilor  $\nu\text{NH}$  din amidele alifatice este mai mare decît în cazul aminelor alifatice corespunzătoare.

În fenilacetamidă, frecvența  $\nu\text{NH}_{\text{sim}}$  este de  $3519\text{ cm}^{-1}$  și frecvența  $\nu\text{NH}_{\text{asim}}$ , de  $3407\text{ cm}^{-1}$ . La trichloro-acetamidă frecvențele scad puțin:  $\nu\text{NH}_{\text{sim}}$  este de  $3517\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu\text{NH}_{\text{asim}}$ , de  $3403\text{ cm}^{-1}$ .

În soluții concentrate sau în stare solidă, formarea legăturilor de hidrogen provoacă oplasirea benzilor  $\nu\text{NH}$  spre frecvențe mai joase; astfel, la concentrări progresive a soluțiilor cloroformice ale unor amide simple, benzile  $\nu\text{NH}$  migrează de la  $3550$  și  $3415\text{ cm}^{-1}$  spre, treptat, în timp ce la  $3498$  și  $3182\text{ cm}^{-1}$  apar, treptat, benzi relativ înguste, însoțite de alte două, mai slabe, la  $3445$  și  $3390\text{ cm}^{-1}$  [98, 104]; aceste absorbții sînt caracteristice amidelor asociate prin molecule.

b. **Vibrația  $\nu\text{C}=\text{O}$  (banda amidă I).** Toate amidele primare absorb intens între  $1650$  și  $1715\text{ cm}^{-1}$ . Dependența poziției și intensității acestei absorbții de caracterul dizolvantului și de concentrația soluției justifică atribuirea benzii unei mișcări de întindere vibrație, al cărui caracter dominant este determinat de legătura  $\text{C}=\text{O}$ . Banda corespunzătoare, care împreună cu benzile  $\nu\text{NH}$  constituie cele mai caracteristice absorbții ale amidelor, este cunoscută sub denumirea de *bandă amidă I*. Ea apare, în soluții diluate, la  $1675$ — $1715\text{ cm}^{-1}$ , iar în soluții concentrate sau în stare solidă, la  $1650$ — $1670\text{ cm}^{-1}$ . Scăderea frecvenței în stare cristalină se datorește și forțelor de rețea.

În seria *n*-alchil-amidelor cu catena liniară,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ , cu  $n = 1...10$ , soluțiile cloroformice diluate absorb la  $1679\text{ cm}^{-1}$ . Dependența

strictă a poziției benzii de caracterul dizolvantului, rezultă din compararea spectrelor amidei acidului hexanoic în soluție de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ) și cloroforn ( $1682\text{ cm}^{-1}$ ) și metanol ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ).

Se remarcă frecvența cea mai joasă la soluțiile metanolice, în care este posibilă și o asociație alcool-amidă. În stare solidă (KBr) acest compus, absorb la  $1655\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$  [105] (fig. III.100).

Acetamida are o comportare specială. În stare solidă are o singură bandă situată la  $1694\text{ cm}^{-1}$  (în ulei de parafină) sau la  $1679\text{ cm}^{-1}$  (în KBr) [22, 95, 105, 106]. În soluție apare un dublet cu cele două componente la  $1714$  și  $1695\text{ cm}^{-1}$  în tetraclorură de carbon, la  $1709$  și  $1684\text{ cm}^{-1}$  în acetonitril și la  $1700\text{--}1678\text{ cm}^{-1}$  în cloroforn [104]. La termenii superiori ai seriei amidelor acizilor alifatici, în soluții concentrate, banda  $\nu\text{CO}$  se lărgeste și frecvența scade. De exemplu, la amida acidului hexanoic, banda de la  $1655\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare stării solide, apare la  $1668\text{ cm}^{-1}$  în soluție concentrată și la  $1680\text{ cm}^{-1}$  în soluție diluată.

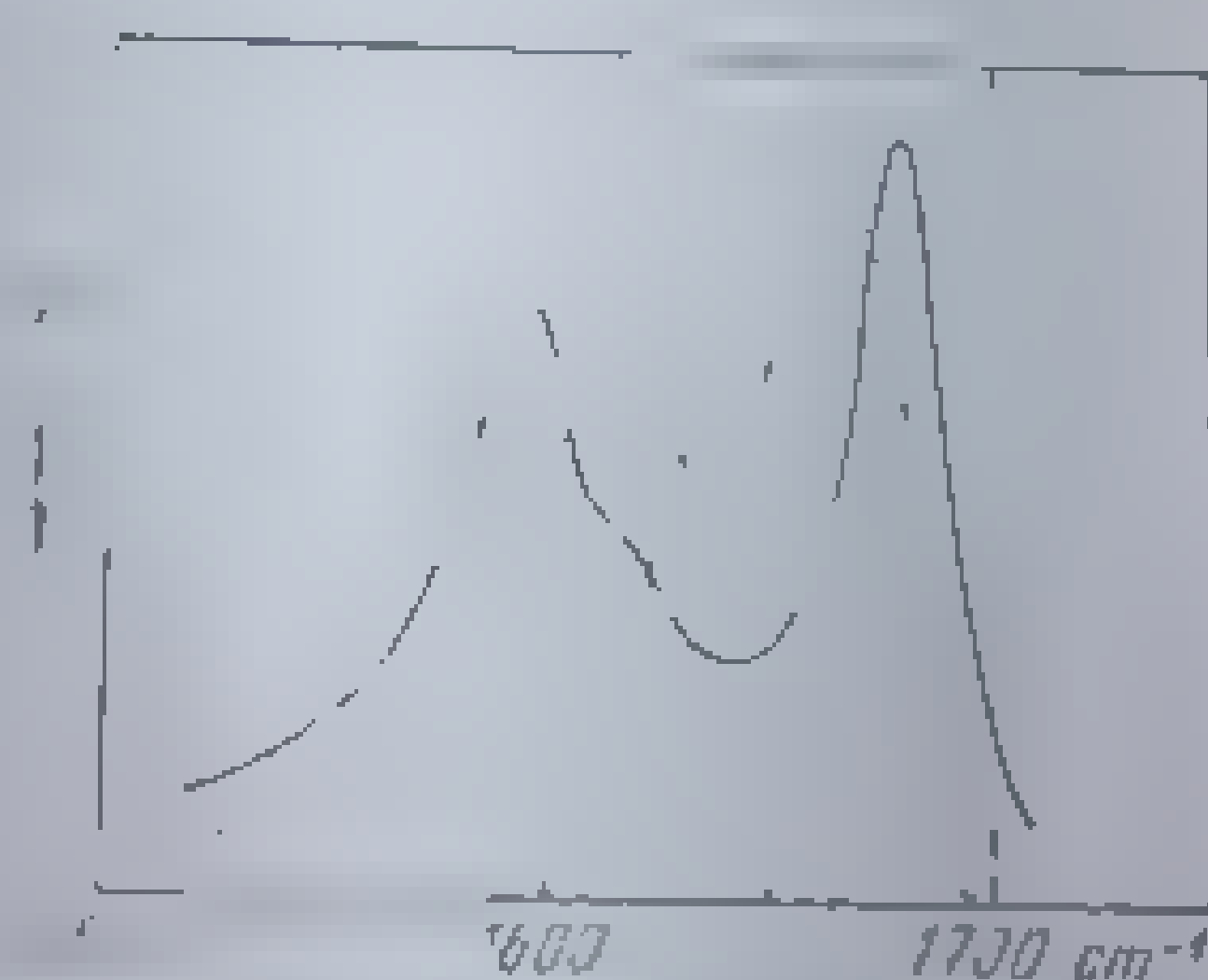


Fig. III. 100. Spectrul infraroșu al amidei acidului hexanoic.

În starea solidă (în stare solidă), linia punctată este în soluție concentrată în  $\text{CHCl}_3$ ; linia continuă este în soluție diluată în  $\text{CHCl}_3$ .

Deplasarea benzii spre frecvențe mai înalte la trecerea din stare solidă la soluții diluate a fost atribuită unei contribuții mai mari a formei amidice (532) decât a formei polarizate (533), favorizată în stare solidă datorită punților de hidrogen  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$  care determină micșorarea ordinului legăturii  $\text{C}=\text{O}$ .

Din cauza variațiilor mari de frecvență ale acestei absorbții, în funcție de condițiile experimentale, nu pot fi comparate decât absorbțiile obținute în condiții riguros identice.

Frecvențele caracteristice pentru o serie de amide în stare solidă (în KBr) sunt redată în tabela III.199.

Tabela III.199

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în amide [22]

Compusul	Banda amidă I ( $\nu\text{CO}$ )	Banda amidă II ( $\delta\text{NH}$ )	Banda amidă III
Acetamida	1679	1625	1595-800
Propionamida	1670	1637	1425-823
n-Butiramida	1667	1611	1439-813
Benzamida	1663	1631	1408-793
p-Nitro-benzamida	1673	1620	
p-Metoxi-benzamida	1678	1624	
p-Clor-benzamida	1667	1628	
p-Amino-benzamida	1623	1605	

Intensitatea integrată a absorbției amidelor aromatice ( $B \cdot 10^{-2} = 218$ ) este mai mare decât a compușilor alifatici ( $B \cdot 10^{-2} = 143$ ) (v. p. 144). Aceasta se datorește conjugării grupei amidice cu inelul aromatic care accentuează caracterul dipolar al legăturii  $\text{C}=\text{O}$ .

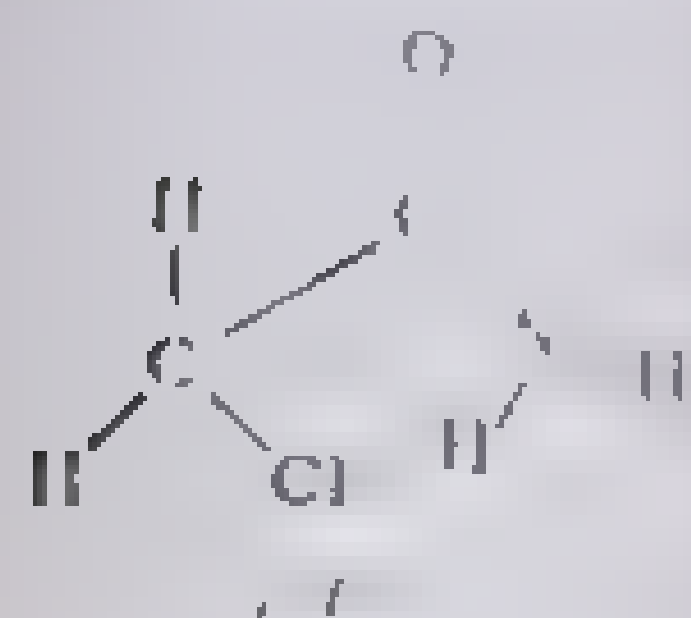
În stare solidă nu se remarcă suficient diferențele de frecvență între benzile amidă I ale serilor alifatică și aromatică. De aceea, relațiile între frecvența sau intensitatea absorbției  $\nu_{\text{CO}}$  și efectul electronic al substituenților au fost studiate în soluție. Cel mai mult cercetată a fost benzamida. S-au comparat spectrele benzamidelor- $^{18}\text{O}$  [101], benzamidelor- $^{15}\text{N}$  și benzamidelor- $\text{D}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COND}_2)$  [100] în soluție și în stare solidă [102]. În soluție de tetraclorură de carbon, banda amidă I a benzamidelor normale, neasociate, apare la  $1690\text{ cm}^{-1}$ ; în compusul cu  $^{18}\text{O}$  frecvența acestei benzi scade cu  $24\text{ cm}^{-1}$  ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ), valoare comparabilă cu cea datorită efectului izotopic din benzofenona- $^{18}\text{O}$ . Această observație constituie un argument suplimentar în favoarea atribuirii benzii amidă I unei vibrații cu caracter  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  dominant [101, 107]. Un argument tot atât de puternic îl constituie și faptul că în compuși cu  $^{15}\text{N}$  banda amidă I rămâne neschimbată, în timp ce banda amidă II este cea care suferă deplasarea izotopică. În stare topită, legăturile de hidrogen și interacțiunile de dipol determină o scădere accentuată (la  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) a frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  [112, 118].

În tetraclorură de carbon, intensitatea benzii  $\nu_{\text{CO}}$  a benzamidelor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$  este cu 20% mai mare decât a benzamidelor  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$ . O creștere similară (15%) a intensității absorbției are loc și la substituția izotopică a grupei  $\text{C}=\text{O}$  în benzofenona- $^{18}\text{O}$  [109]. În cloroform nu se remarcă variații de intensitate de la compusul normal la compusul izotopic. În acest caz se admite că interacțiunile dintre moleculele de cloroform și benzamida- $^{16}\text{O}$  și  $^{18}\text{O}$  sunt diferite [101]. În tabela III.200 s-au redat intensitățile benzii amidă I în  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$  și  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$  [22].

Tabela III.200

Compusul	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Grosimea stratului mm	Concen- trația g/l	Dizol- vantul	Densi- tatea optică	Coefficientul molar de extincție (l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ )
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$	1690	20	0,052	$\text{CCl}_4$	0,110	520
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$	1666	20	0,065	$\text{CCl}_4$	0,179	580
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{16}\text{ONH}_2$	1690	1	1,40	$\text{CHCl}_3$	0,664	578
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{ONH}_2$	1666	1	1,39	$\text{CHCl}_3$	0,61	690

Influența exercitată de un atom de halogen în poziția  $\alpha$  asupra frecvenței  $\nu_{\text{CO}}$  este mai greu de studiat la amide din cauza solubilității mici și a legăturilor de hidrogen din starea solidă. Se pare, însă, că efectul atomului de halogen se manifestă altfel decât în esteri sau cetone. Monoclor-acetamida absorbă la  $1653\text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{KBr}$ ), iar monodiod-acetamida, la  $1674\text{ cm}^{-1}$ . Triclor-acetamida  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CONH}_2$  absoarbe la  $1703\text{ cm}^{-1}$  în stare solidă (în  $\text{KBr}$ ) și la  $1732\text{ cm}^{-1}$  în soluție 0,01 m de  $\text{CHCl}_3$  [8, 22, 105].



Frecvența crește cu mărimea numărului de atomi de halogen.

S-a presupus că în soluție și în stare solidă există izomerul de conformație (542) favorizat de legătura intramoleculară  $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$  și de repulsia electrostatică dintre clor și oxigen [7,110].

c. **Banda amidă II.** Amidele primare prezintă în regiunea  $1580-1650\text{ cm}^{-1}$  o a doua bandă mai puțin intensă, a cărei poziție variază cu structura și starea lor fizică, precum și cu caracterul dizolvantului.

În spectrele alchil-amidelor cu catene linare,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$ , în care  $n=1,2,\dots,10$ , absorbția are loc la o frecvență de  $1588-1590\text{ cm}^{-1}$  (soluție diluată în cloroform) [105].

Intensitatea benzii amidă II este de două ori mai mică decât intensitatea benzii amidă I ( $\epsilon_{\text{max}}^{(a)} = 180\text{...}210$ ) [90, 111]. Intensitatea acestei benzi scade pe măsură ce concentrația soluției este mai mică, în timp ce frecvența crește. Astfel, în alchil-amidele  $\text{R}-\text{CONH}_2$  cu 3-12 atomi de carbon, în stare solidă, această absorbție apare între  $1620$  și  $1650\text{ cm}^{-1}$  [105, 111].

Banda amidă II apare numai la amidele primare și la cele secundare care au doi, respectiv un atom de hidrogen pe atomul de azot [95]; ea nu apare la amidele terțiare. Din această cauză, prin analogie cu vibrația de deformare  $\text{N}-\text{H}$  din amine, originea acestei benzi a fost asociată cu o deformare a legăturii  $\text{N}-\text{H}$  [96, 105, 111].

Unii autori au sugerat o atribuție mai complicată, atât pentru banda amidă I cât și pentru banda amidă II, în care sînt implicate atât vibrații de valență  $\text{C}-\text{O}$  cât și vibrații de deformare  $\text{NH}$  [93, 111].

d. **Alte vibrații.** În spectrele amidelor primare apare constant o bandă, la  $1399-1418\text{ cm}^{-1}$  [95, 97, 100] care nu se remarcă în spectrele amidelor secundare și terțiare. Această absorbție este atribuită unei vibrații  $\text{C}-\text{N}$ ; valoarea sa analitică este însă foarte mică.

În continuare se arată poziția benzii în spectrele câtorva amide: acetamidă,  $1395\text{ cm}^{-1}$  (în KBr), amida acidului propionic,  $1425\text{ cm}^{-1}$  (în KBr) [22], benza-mida,  $1408$  (în KBr) [22] sau  $1375\text{ cm}^{-1}$  (în  $\text{CCl}_4$ ) [101, 102]. Intensitatea absorbției se modifică la substituția oxigenului cu  $^{18}\text{O}$  [101]. Unii autori atribuie această bandă unei vibrații la care iau parte atât legăturile  $\text{C}-\text{N}$  (valență) cât și ale grupei  $\text{NH}$  (deformație) [95, 97].

## 2. Amide secundare

a. **Vibrația de valență  $\nu\text{NH}$ .** În soluții diluate, amidele secundare au o singură absorbție în regiunea vibrațiilor de valență  $\text{NH}$ , atribuită legăturilor  $\text{N}-\text{H}$  neasociate [112]. N-alchil-amidele și imidele ciclice în soluție de cloroform absorb între  $3400$  și  $3470\text{ cm}^{-1}$ ; N-aril-amidele absorb la  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Intensitatea benzii  $\nu\text{NH}$  neasociat scade pe măsură ce se mărește concentrația soluției; în stare solidă, banda dispare; în schimb apar două noi benzi la  $3280-3330$  și la  $3060-3100\text{ cm}^{-1}$  atribuite moleculelor asociate prin legături de hidrogen [31, 98, 103].

N-Metil-acetamida absoarbe la  $3465$  și  $3340\text{ cm}^{-1}$  în soluție  $0,07\text{ m}$  în cloroform și la  $3465i$ ,  $3330\text{ m}$  și  $3090s\text{ cm}^{-1}$  în soluție  $0,3\text{ m}$ ; la concentrații mai mari, intensitatea benzii de la  $3465\text{ cm}^{-1}$  scade, a celei de la  $3330\text{ cm}^{-1}$  crește mult, iar banda de la  $3090\text{ cm}^{-1}$  se conturează mai clar [98] (fig. 111.101).



Absorbțiile formelor asociate au fost mult studiate în peptide și proteine [113, 114]. Originea benzilor este încă discutată. Intensitatea lor variază de la formele  $\alpha$  la formele  $\beta$  ale catenelor polipeptidice; benzile prezintă dieroism. Cele două absorbții sunt atribuite legăturilor de hidrogen  $N-H \cdots O=C$  și nu  $N-H \cdots N$  [96].

S-a propus identificarea izomerilor *cis* și *trans* ai amidelor substituie, pe baza absorbțiilor  $\nu NH$  [103, 115–117]. Formele *cis* (543) au frecvențe mai

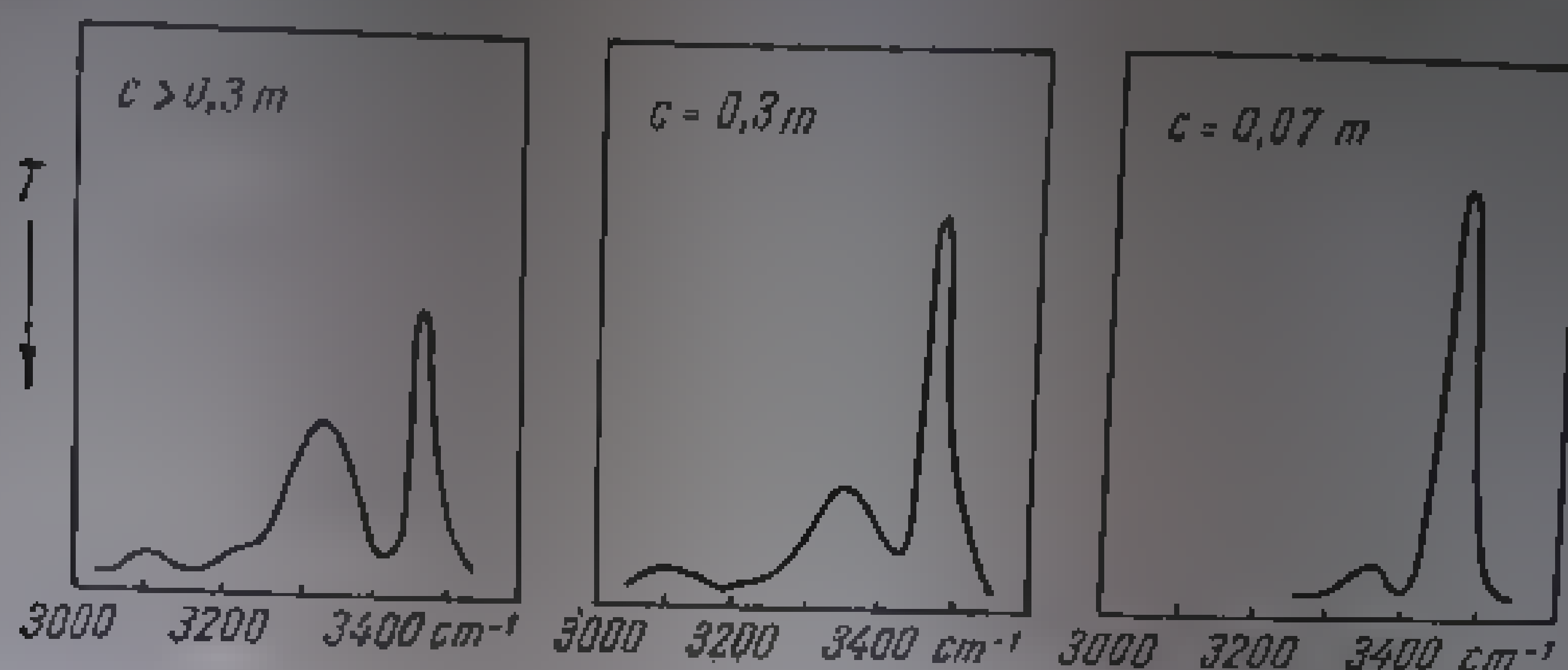
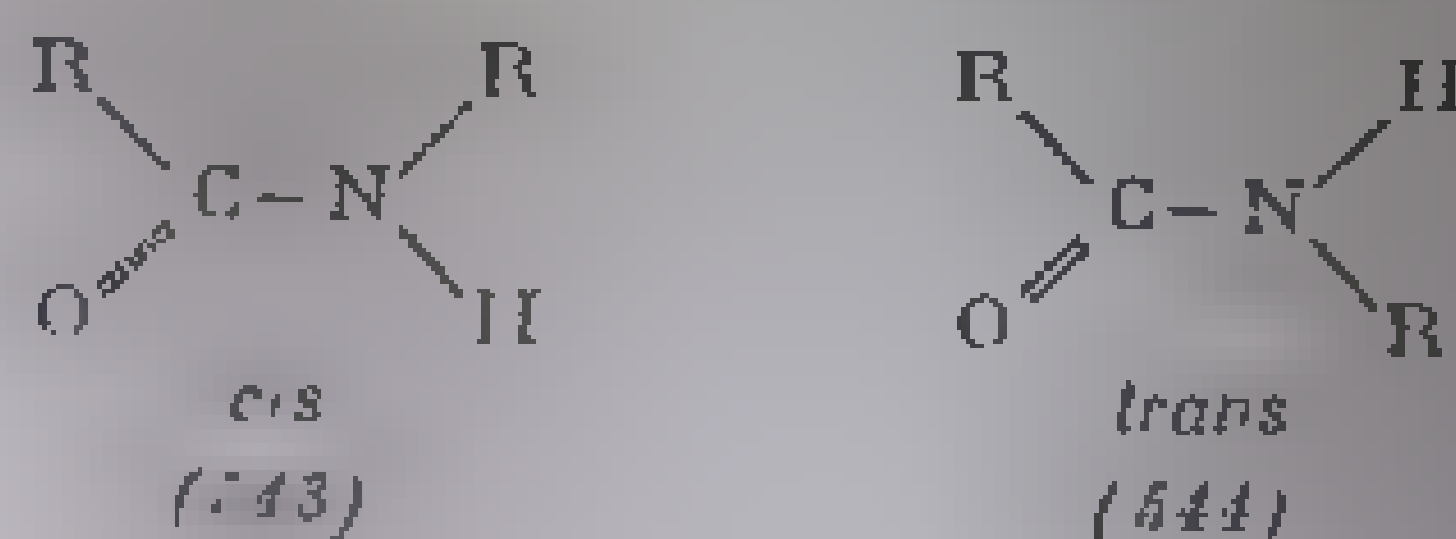


Fig. III. 101. Spectrul infraroșu al N-metil-acetamidei în regiunea N-H la diferite concentrații în cloroform.

joase ( $3420-3440\text{ cm}^{-1}$ ), iar formele *trans* (544), puțin mai înalte ( $3440-3460\text{ cm}^{-1}$ ) [103].



Polisimilare rezultate s-a stabilit că N-fenil-benzamida  $C_6H_5CONH-C_6H_5$  are exclusiv forma *trans*, cu o singură absorbție la  $3440-3460\text{ cm}^{-1}$ , iar în N-metil-acetamidă ( $CH_3CONH-CH_3$ ) predomină aceeași formă. În amide împerecheate sau în amide de exemplu în N-terț-butil-fenil-acetamida, predomină forma *cis* (70%) [117].

b. Vibrația de valență  $\nu CO$  (banda amidă I). Frecvența  $\nu C=O$  din amidele secundare ( $CH_3CONH-R'$ ) depinde de natura radicalilor R și R', de starea fizică, de concentrația soluțiilor și de caracterul dizolvantului. Frecvența cea mai joasă este înregistrată în stare solidă, datorită asociaților prin legături de hidrogen. Astfel, amidele în care R și R' sînt grupe alchil absorb, în stare solidă, la  $1640\text{ cm}^{-1}$  [90, 95, 96, 105, 106, 118]. În soluții de dioxan, banda apare la  $1670-1680\text{ cm}^{-1}$  [96]. În cloroform, N-metil-acetamida absorbe la  $1671\text{ cm}^{-1}$  avînd  $\epsilon_{max}^{(a)} = 550$  [105]. N-Aril-amidele au, în aceleași condiții, frecvențe mai înalte. Creșterea frecvenței la acești compuși se datorește efectului conjugării care intervine între inelul benzenic și azotul amidic; aceasta slăbește conjugarea internă a grupei  $CO-NH$  mărind ordinul legăturii

C—O (545). În N-alkil-derivați este favorizată conjugarea internă (546). Substituenții din inelul benzenic al N-fenil-amidelor substituie înflăcărează frecvența  $\nu$ C—O prin favorizarea unei structuri (547) sau (548).

Substituenții donori puternici cu efect  $-I$  dominant micșorează frecvența, iar substituenții cu efect  $+E$  micșorează frecvența  $\nu$ C=O. În tabelul III.201 se arată frecvențele benzilor amidă I și II în acetanilide substituie în poziția *para* [22].



Efect  $-I$  puternic }  $\nu$ CO       $-I$  slab      }  $\nu$ CO       $I$  puternic }  $\nu$ CO nu variază  
 $-E$  puternic } crește       $+E$  puternic } scade       $+E$  slab } sau crește slab

De remarcat că pe măsură ce frecvența  $\nu$ C—O (amidă I) scade, frecvența benzii amidă II crește. În amidele secundare ale acizilor aromatici, vibrația  $\nu$ C—O este modificată atât prin efectul inelului aromatic cât și prin efectul radicalului  $R'$  al substituentului de la azot. N-Fenil-benzamida are frecvența mai mare decât N-alkil-benzamida, datorită conjugării amintite la N-fenil-amidele acizilor alifatici. Astfel,  $C_6H_5$ —CONH— $C_6H_5$  absoarbe la  $1663\text{ cm}^{-1}$ , iar  $C_6H_5$ —CONH— $CH_2$ — $C_6H_5$ , la  $1654\text{ cm}^{-1}$  (KBr) [22].

Tabela III.201

Frecvențele ( $\text{cm}^{-1}$ ) benzilor amidă I și II în acetanilide substituie (în KBr)

Compusul	Formula	Frecvența benzii	
		amidă I	amidă II
Acetanilida	$CH_3$ —CONH— $C_6H_5$	1670	1561
<i>p</i> -Metil-acetanilida	$CH_3$ —CONH— $C_6H_4CH_3$	1671	1539
<i>p</i> -Clor-acetanilida	$CH_3$ —CONH— $C_6H_4Cl$	1673	1545
<i>p</i> -Nitro-acetanilida	$CH_3$ —CONH— $C_6H_4NO_2$	1688	1585

În N-fenil-benzamide *p,p'*-disubstituie,  $Y$ — $C_6H_4$ —CO—NH— $C_6H_4$ — $X$ , efectul electronic al substituenților  $X$  și  $Y$  modifică conjugarea amidică favorizând structurile (532) sau (533). Grupele donoare de electroni micșorează, prin conjugare, ordinul legăturii C=O favorizând structura (533) și frecvența scade. Astfel în *p,p'*-dimetil-amino-derivat ( $X = Y = N(CH_3)_2$ ) frecvența scade la  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Grupele acceptoare de electroni favorizează structura (532) și frecvența crește. De exemplu, în *p,p'*-dinitroderivat ( $X = Y = NO_2$ ) frecvența crește la  $1685\text{ cm}^{-1}$ . Dacă grupele  $X$  și  $Y$  au efecte antagoniste, efectul se compensează și frecvența  $\nu$ C—O apare aproape neschimbată față de compusul nesubstituit [118].

c. **Banda amidă II.** În spectrul amidelor secundare, cea de-a doua absorbție, denumită bandă amidă II, apare între  $1475$  și  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Intensitatea acestei benzi este mai mică decât a benzilor amidă I. În N-alehil-amidele acizilor alifatici, ea apare la  $1530 - 1540\text{ cm}^{-1}$  (soluție în dioxan). Datorită poziției și intensității sale, această absorbție poate fi deosebită de a amidelor primare ( $1615 - 1620\text{ cm}^{-1}$ ). În stare solidă, frecvența scade pînă la  $1560\text{ cm}^{-1}$  și poziția benzii este mult mai variabilă decât în spectrele soluțiilor [96, 119].

Spre deosebire de comportarea benzii amidă I ( $\nu\text{CO}$ ), la trecerea de la starea solidă la soluție frecvența benzii amidă II scade.

Stabilirea originii acestei benzi a făcut obiectul multor discuții [22, 105]. Ea a fost atribuită unei vibrații de valență  $\text{C} - \text{N}$  sau  $\text{C} = \text{N}$ , sau unei vibrații de deformare  $\text{N} - \text{H}$  (prin analogie cu vibrația  $\delta\text{NH}_2$  din amidele primare) [96]. Deuterarea nu a dus, în acest caz, la rezultate concludente. Prin înlocuirea progresivă cu deuteriu a atomilor de hidrogen amidici, intensitatea benzii amidă II scade și apar alte două benzi, la  $1470\text{ cm}^{-1}$  (intensă) și  $1130\text{ cm}^{-1}$ , care au fost atribuite vibrațiilor de deformare  $\text{N} - \text{D}$  [90, 120].

În favoarea atribuirii unei vibrații de valență  $\text{C} - \text{N}$  cu un caracter apreciabil de dublă legătură ( $\text{C} = \text{N}$ ) ar corespunde creșterea frecvenței și intensității benzii. Pe de altă parte, bandă amidă II nu apare la amidele terțiare.

N-Metil-acetamida absoarbe la  $1490\text{ cm}^{-1}$ , iar soluțiile diluate în clorofom, la  $1533\text{ cm}^{-1}$  ( $\varepsilon_{\text{max}}^{(a)} = 200$ ). Datorită forme sale ascuțite, această bandă a fost atribuită forme monomere [121], în contradicție cu unii autori care o atribuie forme dimere [120].

În cazul amidelor secundare (stadiate intens mai ales în legătura cu structura peptidică) este mai plauzibilă o interpretare în care se consideră că bandă amidă II este datorită unei vibrații complexe la care participă toți atomii grupei [100, 101].

Legătura peptidică implică o conjugare internă apreciabilă, care poate fi perturbată prin rotația în jurul legăturii  $\text{C} - \text{N}$  și de factori sterici care suprimă coplanaritatea sistemului.

d. **Banda amidă III.** Amidele secundare au absorbții slabe, între  $1290$  și  $1300\text{ cm}^{-1}$ , atribuite unor vibrații care implică legăturile  $\text{O} - \text{C} - \text{N}$  și  $\text{N} - \text{H}$  [92, 93, 109, 122, 123]. Poziția acestei absorbții se modifică la deuterare și la schimbarea stării de agregare, ceea ce subliniază contribuția atomilor de azot și hidrogen la această vibrație.

e. **Benzile amidă IV și VI.** Absorbțiile amidelor secundare în regiunea de frecvență joasă, la  $600$  și  $620\text{ cm}^{-1}$  [109, 118, 123, 124], sînt atribuite unor vibrații de schelet; ele nu sînt însă suficient de caracteristice pentru a putea fi utilizate în scop analitic.

f. **Banda amidă V.** Absorbția cunoscută sub această denumire apare numai în amidele secundare asociate, la aproximativ  $720\text{ cm}^{-1}$ . Ea a fost atribuită unei deformării  $\text{NH}$  [123]. În N-metil-acetamidă (soluție diluată de clorofom) apare o bandă la  $648\text{ cm}^{-1}$ , la deuterare bandă dispare, fiind înlocuită de o altă bandă la circa  $530\text{ cm}^{-1}$  [123, 125]. Această bandă apare atît în poliamide cît și în proteine.

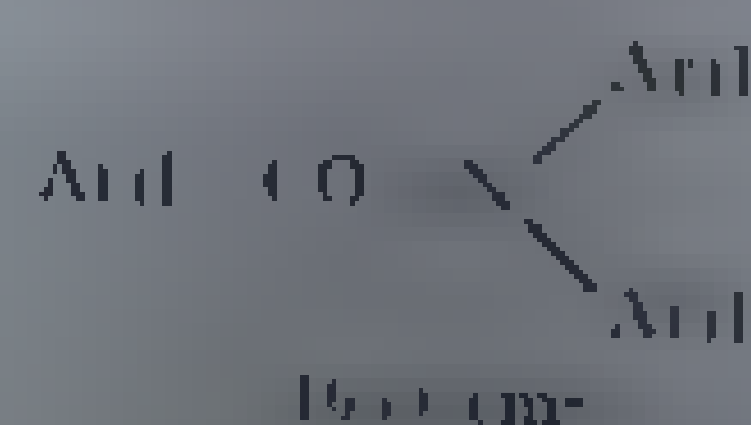
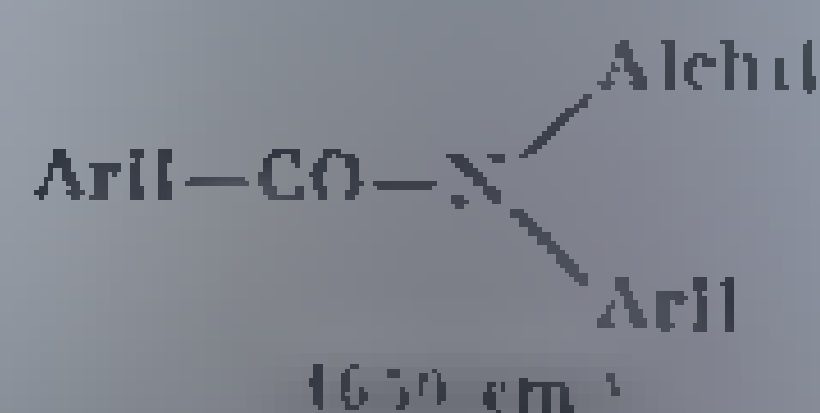
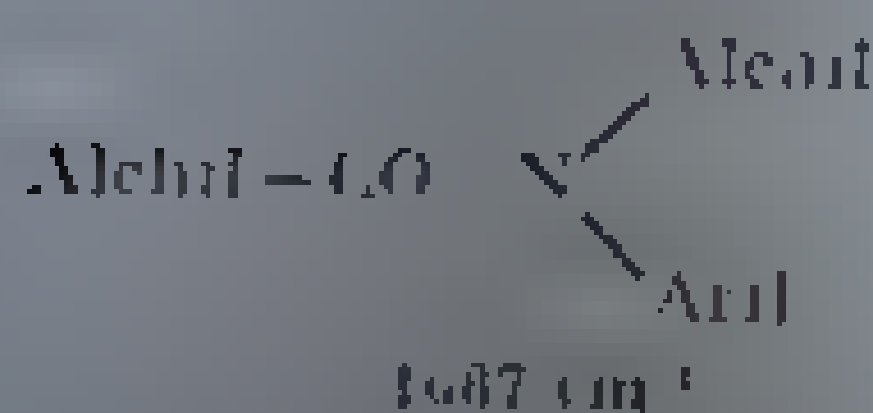
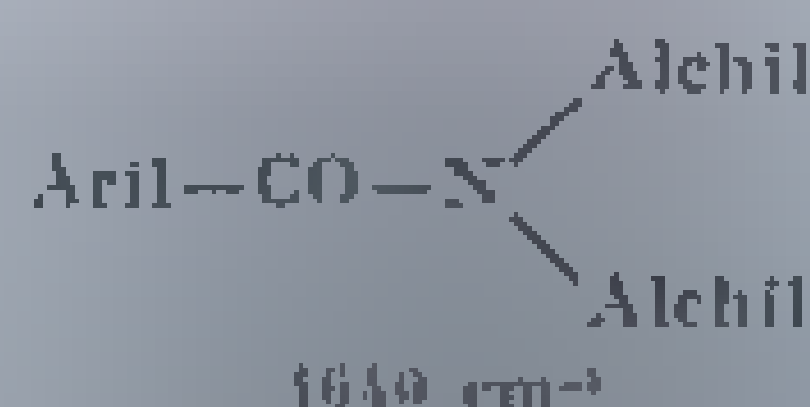
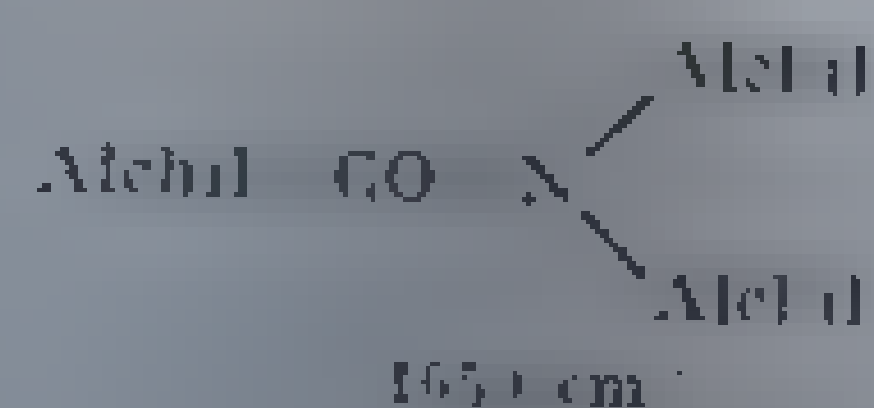
## 3. Amide terțiare

În regiunea  $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ , amidele terțiare prezintă o singură absorbție datorită vibrației de valență a legăturii  $\text{C}=\text{O}$ . În compașii de tipul  $\text{R}-\text{CONR}_1\text{R}_2$  ( $\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{alchil}$ ) banda apare la  $1650\text{ cm}^{-1}$  (undă sim) [96]. Frecvența variază cu caracterul dizolvantului, creștând în dizolvanți mai polari, capabili să formeze legături de hidrogen. Se compară mai jos frecvențele  $\nu\text{CO}$  ale *N,N*-dietil-acetamidei în dioxan, cloroform și în metanol:

$\text{CH}_3-\text{CON} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	Dioxan	Cloroform	Metanol
	$1647\text{ cm}^{-1}$	$1629\text{ cm}^{-1}$	$1615\text{ cm}^{-1}$ (char. pentru amide terțiare)

La amidele *N,N*-disubstituite, care nu mai au hidrogen amidic deci nu mai au posibilitatea de a forma legături de hidrogen între ele, frecvența  $\nu\text{CO}$  nu variază la trecerea de la starea solidă la starea lichidă [96]. Singurul fenomen deosebit este lărgirea benzii atunci când se folosește drept dizolvanți compuși hidroxilici.

Poziția benzii  $\nu\text{CO}$  este influențată atât de radicalul  $\text{R}$  al acidului cât și de radicalii  $\text{R}_1$  și  $\text{R}_2$  legați la azot, ca și în cazul celorlalte amide [22, 126].



Din compararea frecvențelor prezentate rezultă efectul produs de substituției asupra ordinului legăturii  $\text{C}=\text{O}$ . Variațiile corespund efectelor electronice  $I$  și  $R$  ale acestor grupe.

În compuşii  $\text{aril}-\text{CO}-$ , conjugarea grupei  $\text{C}=\text{O}$  cu inelul benzenic micșorează frecvența  $\nu\text{CO}$  (tabela III.202); în compuşii *N*-aril, grupa fenil se conjugă cu electronii azotului favorizând structura carbonilică; frecvența  $\nu\text{CO}$  crește. Efectul  $+I$  al grupeialchil duce la scăderea frecvenței. În cazul *N*-metil-benzanilidelor, cele două efecte se compensează oarecum și frecvența este intermediară.

Tabelul III.202

Frecvența ( $\text{cm}^{-1}$ ) benzilor I, II și III în amide terțiare [22]

Compusul	Banda		
	amidă I	amidă II	amidă III
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ N,N-Dimetil-benzamida	1639 (312) <sup>1</sup>	1390	1266
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ N-Metil-acetanilidă	1667 (331) <sup>1</sup>	1429	1299
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ N-Metil-benzanilidă	1649 (430) <sup>1</sup>	1422	1304

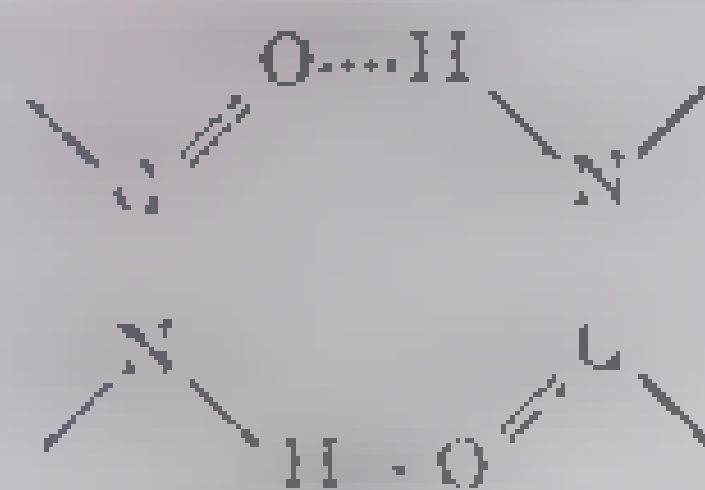
<sup>1</sup>)  $\varepsilon_{\text{max}}^{(a)}$ 

#### 4. Amide ciclice (lactame)

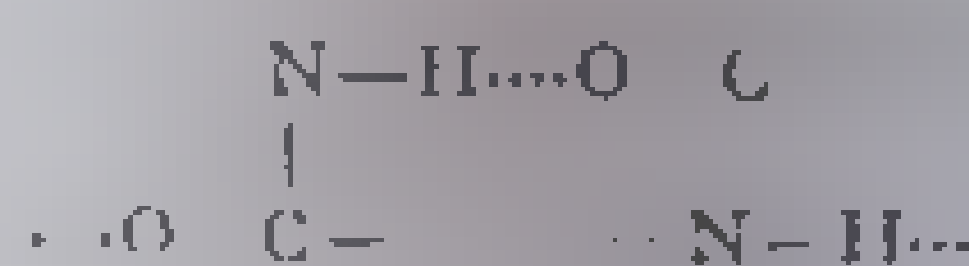
Lactamele fiind amide interne ale amino-acizilor, au unele absorbții caracteristice datorită sistemului ciclic pe care îl conțin.

a. **Vibrații  $\nu_{\text{N-H}}$ .** În soluții diluate, spectrele lactamelor prezintă analogie cu ale amidelor secundare aciclice, având o bandă de absorbție la  $3420 \text{ cm}^{-1}$  alături de o altă bandă la  $3220 \text{ cm}^{-1}$ , a cărei poziție este independentă de concentrație [127]. În stare solidă, această absorbție apare la  $3157 \text{ cm}^{-1}$  și este însoțită, la  $3080 \text{ cm}^{-1}$ , de o bandă mai puțin intensă decât în amidele aciclice, care a fost atribuită unei forme asociate [128].

Raportul de absorbție de la  $3175$  la  $3080 \text{ cm}^{-1}$  apare numai în amidele secundare aciclice, ceea ce poate fi atribuită formei *cis* asociate (549) [129 - 131].



(549)



(550)

Bandă de absorbție la  $3280 \text{ cm}^{-1}$  în catenele alifactice a fost atribuită formei *trans* asociate (550).

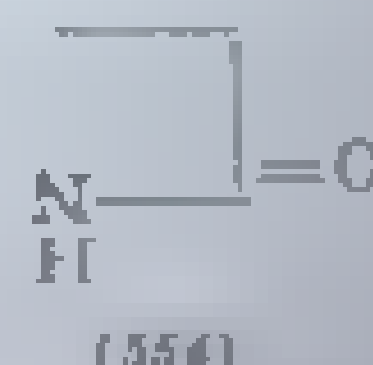
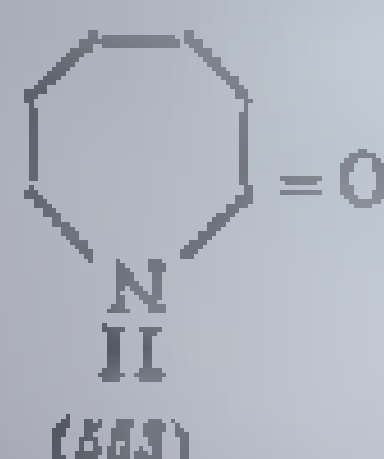
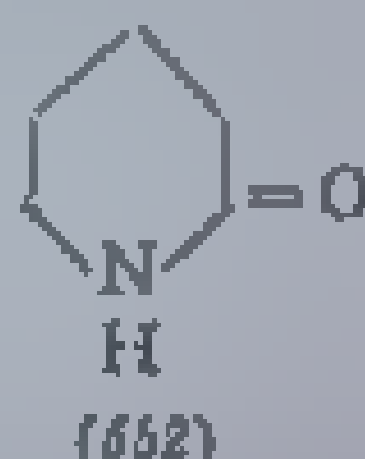
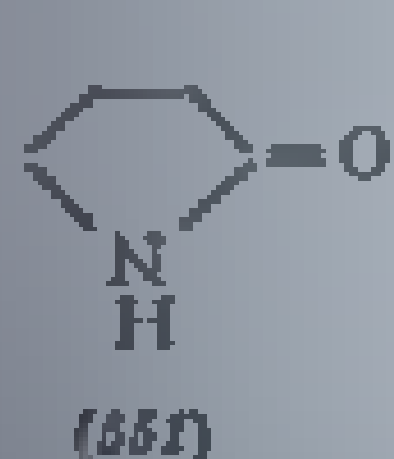
Lactamele mari (de ex. de nouă atomi), care pot exista și în forme *trans*, bândă respectiv [129, 130].

b. **Vibrații  $\nu_{\text{CO}}$ .** Frecvența vibrației  $\nu_{\text{CO}}$  din lactame este dependentă de mărimea inelului. Lactamele au fost mult studiate în cadrul cercetărilor de stabilire a structurii unor produse naturali (îndeosebi a penicilinei) [95, 128, 132, 133].

În continuare se arată deplasările de frecvență la inele lactamice de diferite mărimi față de valorile normale din compuşii aciclici:

Numărul de atomi	$\Delta\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$
5	+31
6	-13
7	-15

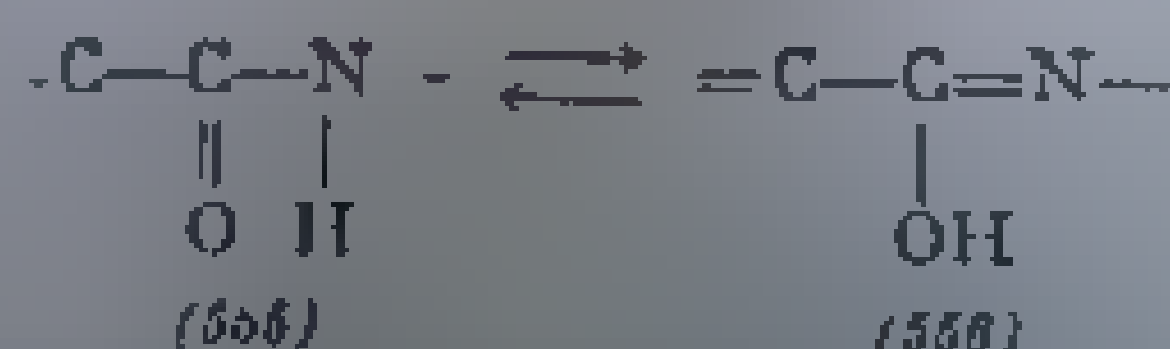
1. *Lactame cu inele de 5, 6 și 7 atomi.* Frecvența benzii  $\nu_{\text{C=O}}$  este mai mare la inelul de cinci atomi tensionat ( $\gamma$ -lactam) decât la inelele mai mari [53, 129, 131]; ea variază cu natura dizolvantului și cu starea fizică (ex. și lactone).



În faza de vapori,  $\gamma$ -butirolactama (551) absorb. la  $1754 \text{ cm}^{-1}$  [93]; în stare lichidă sau în soluție, frecvențele variază între  $1680$  și  $1706 \text{ cm}^{-1}$ , și anume:  $1680$  în fază lichidă [131],  $1690$  în cloroform [130, 131] și  $1706$  în tetraclorură de carbon [131]. La inelul de șase atomi al  $\delta$ -lactamelor (552) și cel de șapte atomi al  $\epsilon$ -lactamelor (553), banda apare în jurul frecvenței de  $1665 \pm 5$  în  $\text{CHCl}_3$  și  $1680 \pm 10$  în  $\text{CCl}_4$ ; în fază solidă (KBr), frecvența scade la  $1645 \text{ cm}^{-1}$  [134].

2. *Lactame cu inele de patru atomi.*  $\beta$ -Lactamele (554) au fost mult studiate în cadrul cercetărilor întreprinse pentru stabilirea structurii penicilinei [128, 135]. În peniciline absorbția  $\nu_{\text{CO}}$  are loc la  $1765 \text{ cm}^{-1}$ . La  $\beta$ -lactame simple ea apare la  $1770$ – $1786 \text{ cm}^{-1}$  [136–138]. În inele condensate sau în vecinătatea unor grupe polare (în  $\alpha$ ) frecvența crește [128, 132, 135] atingând valori de  $1800 \text{ cm}^{-1}$  în penicilin-sulfone și chiar  $1900 \text{ cm}^{-1}$  în alte sisteme [133, 139].

În  $\gamma$ - și  $\delta$ -lactamele nesaturate aspectul se complică din cauza tautomeriei posibile (555)  $\rightleftharpoons$  (556):



Formele lactamice absorb la circa  $1680 \text{ cm}^{-1}$ ; în formele lactonice grupa OH absoarbe la  $3413 \text{ cm}^{-1}$  [135].

## 5. Imide ciclice

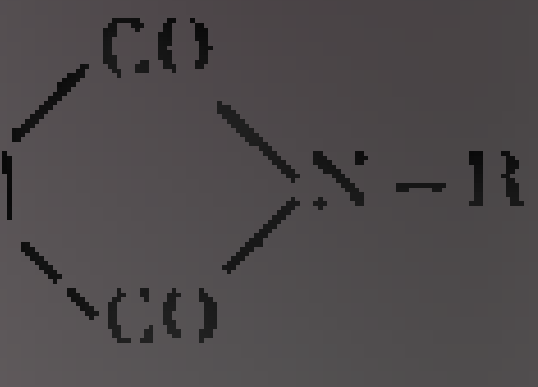
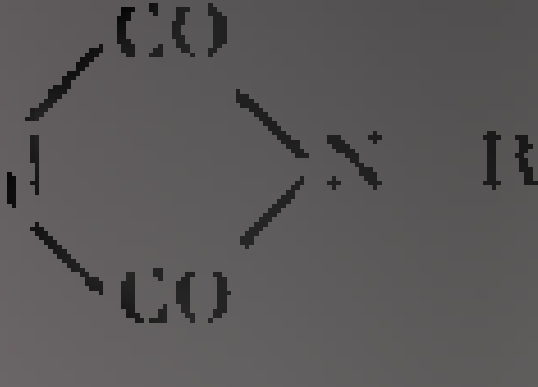
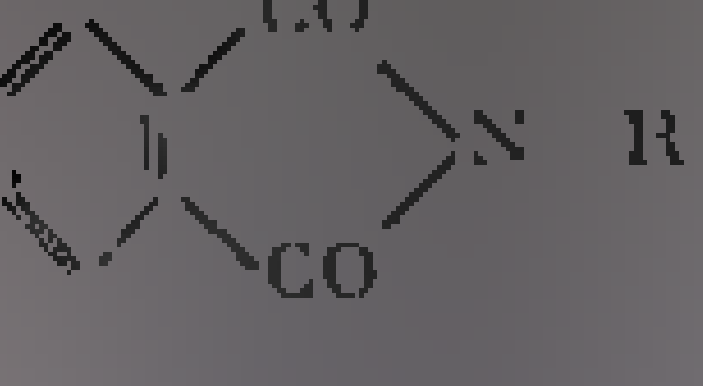
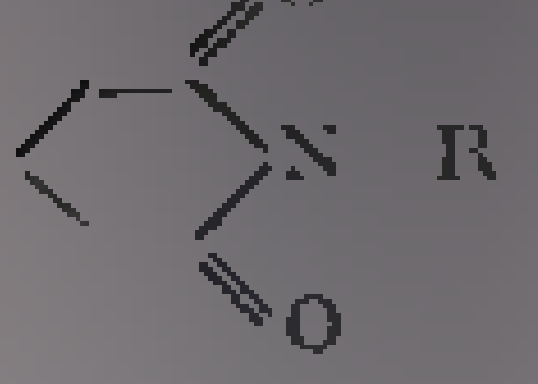
Ca și anhidridele acizilor dicarboxilici, imidele ciclice prezintă variații în funcție de mărimea inelului. Imidele prezintă două benzi  $\nu_{\text{C=O}}$  datorită cuplajului vibrațional al celor două legături C—O. Vibrația simetrică are frecvențe mai înalte [110]. Imidele cu cinci atomi au frecvențe mai mari decât cele cu inele netensionate de șase și șapte atomi.

În tabela III.203 sunt redată frecvențele unor reprezentanți caracteristici.

La o serie de ftalimide substituie s-au stabilit relații liniare între frecvență și constanta  $\sigma$ -Hammett a substituenților [115].



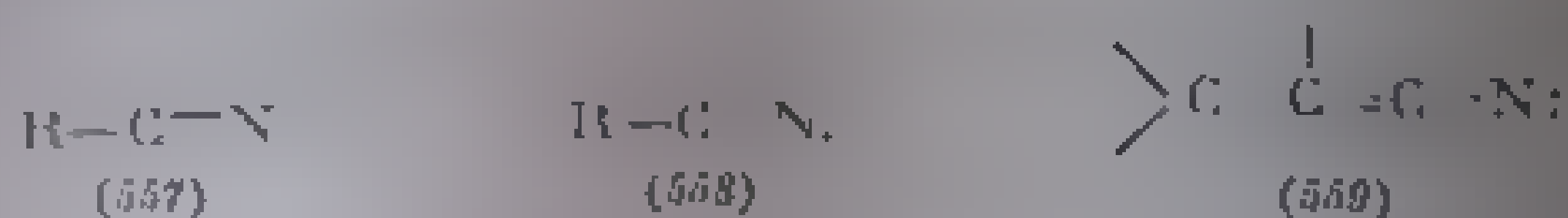
Frecvențe  $\nu_{C=O}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în imide cíclice

Compusul	R	Stare	$\nu_{CO}$ sim	$\nu_{CO}$ asim	Bibliografie
	Alchil H, $\text{C}_6\text{H}_5$ Br	Solidă În $\text{CHCl}_3$	1779 - 1789 1776 1776	1695 - 1712 1718 1718	[141] [142]
	Alchil, H	În KBr	1751 - 1792	1686 - 1736	[143]
	H  $\text{CH}_3$	În $\text{CHCl}_3$  În KBr	1772 - 1780  1744 - 1775	1712 - 1736  1685 - 1720	[140, 144] [145]
	$\text{CH}_3$	Solidă	1723	1672	[141]

## F. NITRILI

Nitrili sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici și care conțin grupa  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

Repartiția electronică din grupa CN poate fi reprezentată prin formulele (557) și (558):



La compusul în care grupa CN este legată de un atom sau de o grupă de atomi donoare de electroni intervine și structura (559), datorită efectelor de conjugare posibile. Continututul mărită a uneia dintre cele trei formule la structura reală este determinat, în primul rînd, de natura radicalului R.

Atomul de azot (electronegativ pozitivăază atomul de carbon și grupa CN, polara, are un efect  $-\text{I}$  (atrăgător de electroni) asupra legăturii vecine.

În urma măsurătorilor de distanțe interatomice și pe baza interpretării spectrelor Raman și infraroșu rezultă preponderența formei nitrilice (557) cu legătură triplă între atomul de carbon și cel de azot [146].

Absorbția în infraroșu a nitrililor are loc în regiunea triplei legături, între 2000 și 2300  $\text{cm}^{-1}$ . În funcție de efectul electronic exercitat de atomul sau de grupa de atomi legată de CN, are loc creșterea sau scăderea frecvenței vibrației de valență a legăturii  $\text{C}\equiv\text{N}$  [147].

La primul termen al seriei nitrililor acizilor monocarboxilici s-au efectuat analize vibraționale atât în infraroșu cît și, în Raman [148].

a. **Acidul cianhidric.** Nitrilul acidului formează o serie de compuneri din  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  conține grupa  $\text{CN}$  legată de un atom de hidrogen. La formarea triplei legături între carbon și azot, atomul de carbon participă cu un orbital hibrid  $sp$ , ceea ce determină o configurație liniară a moleculei, asemenea în molecule de acetilena. Prin urmare, legătura  $\text{H}-\text{C}$  are un caracter scharp profund. Datorită efectului inductiv atrăgător de electroni al azotului, atomul de carbon se pozitivează contribuind astfel la creșterea frecvenței legăturii cu scăderea intensificarea absorbției.

Teoretic, în molecule triatomice liniare, precum acidul cianhidric, există trei moduri fundamentale de vibrație redată în fig. I.44 [149].

În vibrația  $\nu_1$ , atomii exteriori oscilează în direcții opuse, iar în vibrația  $\nu_3$  oscilează în aceeași direcție. Pentru păstrarea centrului de greutate al moleculei (v. p. 69), direcția de mișcare a atomului de azot este opusă celei din  $\nu_3$ . Aceasta determină ca vibrația  $\nu_1$  (208  $\text{cm}^{-1}$ ) să se clasifice ca anti-simetrică, o vibrație de valență  $\text{C}\equiv\text{N}$ , iar vibrația  $\nu_3$  (3312  $\text{cm}^{-1}$ ), o vibrație de valență  $\text{C}-\text{H}$  în care grupa  $\text{CN}$  este practic mobilă. Acest număr de vibrație constituie un exemplu tipic de *frecvență (cu caracteristici) de grup* (v. p. 90). Vibrația de deformare dublu degenerată  $\nu_2$  are loc la frecvența de 712  $\text{cm}^{-1}$ .

În tabela III.201 sunt redată frecvențele de vibrație ale acestorva nitrili simpli.

Se observă că, în compușii halogenați (v. fig. I.44), schimbarea raporturilor de masă față de  $\text{HCN}$  face ca vibrația  $\nu_1$  să devină aproape în întregime o vibrație de valență  $\text{C}-\text{Cl}$ , iar vibrația  $\nu_3$ , o vibrație de valență  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Scăderea frecvenței  $\nu_2$  în compușii halogenați este aproape exclusiv datorită unui efect de masă.

b. **Nitrili saturați.** Vibrația de valență a grupe  $\text{C}\equiv\text{N}$  din nitrili acizilor mono- și policarboxilici saturați este cuprinsă între 2240 și 2260  $\text{cm}^{-1}$  [147].

Acetonitrilul are, în infraroșu, o bandă intensă la 2283  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzătoare benzii de la 2249  $\text{cm}^{-1}$  din spectrul Raman [147]. În soluție diluată de cloroform apar două benzi, la 2292 și 2255  $\text{cm}^{-1}$  [38], iar în tetraclorură de carbon, o singură bandă la 2251  $\text{cm}^{-1}$  [150]. Frecvența scade în seria omologă a nitrililor alifatici saturați, fiind cuprinsă între 2217 și 2241  $\text{cm}^{-1}$  pentru  $\text{R} = \text{C}_3, \dots, \text{C}_5$  (tabela III.205). Această slabă reducere a frecvenței este pusă în legătură cu efectul respingător de electroni,  $+I$ , mai puternic, al grupe metil din acetonitril [38, 150, 151].

În nitrili alifatici, intensitatea benzii  $\nu\text{C}\equiv\text{N}$  este mică [150].

În cazul moleculei liniare de dician are loc o rezonanță între cele două grupe  $\text{CN}$  care duce la scindarea benzii  $\text{C}\equiv\text{N}$ ; în general, distanța dintre componente este cu atât mai mare cu cât cuplajul este mai strins [152]. Absorbțiile

Tabela III.201  
Frecvențe fundamentale în molecule  $\text{X}-\text{CN}$

Molecula	Frecvența, $\text{cm}^{-1}$		
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$\text{HCN}$	2089	712	3312
$\text{DCN}$	1906	568	2629
$\text{ClCN}$	729	397	2201
$\text{BrCN}$	589	368	2187
$\text{ICN}$	470	321	2158

de la 2149 și 2322  $\text{cm}^{-1}$  din dician  $(\text{CN})_2$  corespund frecvenței de la 2089  $\text{cm}^{-1}$  din HCN [149].

În dinitrilii cu cele două grupe CN legate de același atom de carbon, efectul  $-I$  puternic al grupelor CN provoacă deplasări spre frecvențe mai înalte [structura (557)]. Dinitrilul malonic are frecvența  $\nu_{\text{CN}}$  cu 18  $\text{cm}^{-1}$  mai

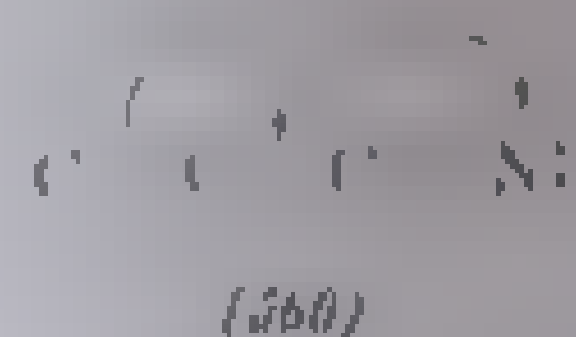
Tabel 111.23:

Frecvențe  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în nitrili saturați

Compusul	Lichid [151]	Soluție în $\text{CHCl}_3$ [38]	Soluție în $\text{CCl}_4$ [152]
$\text{CH}_3\text{CN}$	2283	2292 2255	2251
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	2257		
$\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$	2217	2253	2250
$\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$	2215		
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CN}$	2211		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	2273		
$\text{CH}_2(\text{CN})_2$		2292	2273
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	2275	2256
$\text{ROOC}-\text{CH}_2-\text{CN}$		2275	2267 ( $\nu_{\text{CO}}$ 1734)

înaltă decât nitrili alifatici saturați [38]. Același efect îl exercită și grupa carboxi din esterul cianacetic, și anume are loc o creștere de 12  $\text{cm}^{-1}$  a frecvenței  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ . În acest caz, efectul  $-I$  al grupei CN provoacă și creșterea frecvenței  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  din  $\text{COOR}$  (la 1754  $\text{cm}^{-1}$  față de 1744  $\text{cm}^{-1}$  în acetatul de etil) [38]. Interacțiunea dintre cele două grupe CN scade la termenii superiori ai seriei; frecvența din succinodinitril (2256  $\text{cm}^{-1}$ ) este numai cu puțin modificată.

c. **Nitrili nesaturați.** În nitrili  $\alpha, \beta$ -nesaturați, conjugarea electronilor dublei legături cu grupul  $\text{C}\equiv\text{N}$  duce la scăderea frecvențelor celor două grupe de atomi datorită micșorării ordinului de legătură  $\text{C}=\text{C}$  și  $\text{C}\equiv\text{N}$ :



Efectul  $-I$  al grupei CN și efectul  $-I$  al dublei legături  $\text{C}=\text{C}$ , acționând în sens opus, sînt dominate de efectul de conjugare (569).

Frecvența vibrației  $\nu_{\text{CN}}$  scade cu aproximativ 35  $\text{cm}^{-1}$  [147]. În acrilonitril, absorbția are loc la 2232  $\text{cm}^{-1}$  [38, 148, 153] și în seria omologă a nitrililor nesaturați este de 2225–8  $\text{cm}^{-1}$  [147]. Nitrilul crotonic și nitrilul metacrole absorb la aceeași frecvență, ceea ce arată că efectul inductiv al grupei  $\text{CH}_3$  se transmite și prin dubla legătură [38].

Între izomerii *cis* și *trans*, diferențele de frecvență nu depășesc 10  $\text{cm}^{-1}$ ; astfel, nitrilul crotonic *cis* are frecvența de 2226  $\text{cm}^{-1}$ , iar izomerul *trans*,

de 2235  $\text{cm}^{-1}$ . În lucrări mai vechi, diferențele semnificate sînt de 3  $\text{cm}^{-1}$  (ca 2217 și *trans* 2220) [147].

Dinitrilii  $\alpha, \beta$ -nesaturați, avînd cele două grupe CN legate la același atom de carbon, prezintă unele particularități. Frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  este mărită, iar frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , micșorată.

Acest fapt rezulta din compararea 1,1-dinitrililor următori.

	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CN}$	$\text{C}_2\text{H}_5 \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{CN}$ $\text{C}_2\text{H}_5 \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{CN}$
	(561)	(562)
$\nu_{\text{CN}}, \text{cm}^{-1}$	2221	2231
$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{cm}^{-1}$	1637	1591

În compusul (562) frecvența  $\nu_{\text{CN}}$  crește cu 10  $\text{cm}^{-1}$  față de compusul (561). Aceste deplasări s-au atribuit faptului că cele două grupe CN nu sînt conjugate între ele, dar în schimb ambele sînt conjugate cu dubla legătură  $\text{C}=\text{C}$ ; electronii legăturii duble fiind solicitați de ambele grupe CN, efectul asupra grupei CN este mic, în timp ce frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  se deplasează (ca 46  $\text{cm}^{-1}$ ).

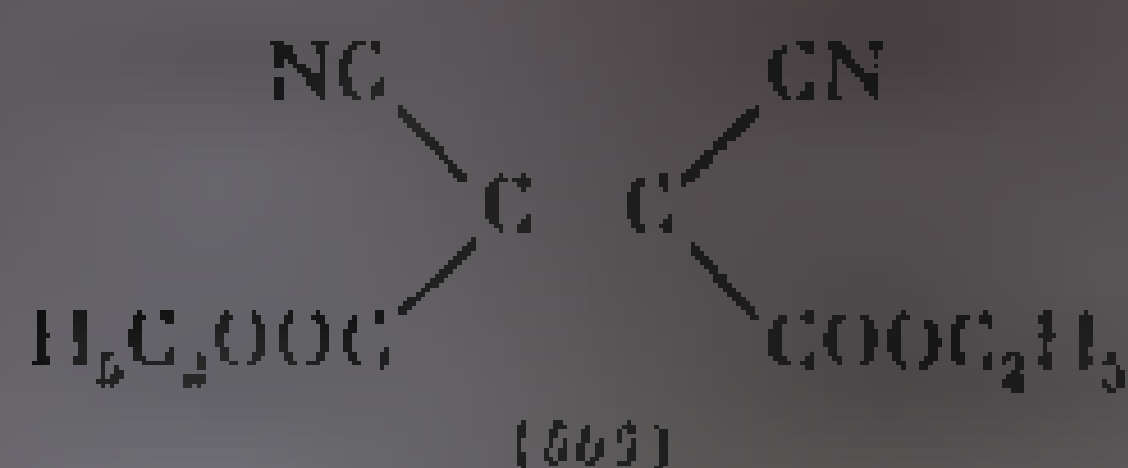
În esteri-nitriți se observă că frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  crește cu aproximativ 6  $\text{cm}^{-1}$ , iar frecvența  $\nu_{\text{CN}}$  scade cu aproximativ 10  $\text{cm}^{-1}$ ; frecvența  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  are o valoare intermediară. În aceste structuri are loc o competiție între cele două grupe pentru conjugarea cu legătura  $\text{C}=\text{C}$ , ceea ce explică aceste variații [a se compara (562) cu (563) și (564)];  $\nu_{\text{CO}}$  în esteri  $\alpha, \beta$ -nesaturați este de 1720  $\text{cm}^{-1}$ :

	$\text{CH}_3 \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{C} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{CN} \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5$
	(563)	(564)
$\nu_{\text{CO}}, \text{cm}^{-1}$	1726	1732
$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \text{cm}^{-1}$	1640	1629
$\nu_{\text{CN}}, \text{cm}^{-1}$	—	2224

Intensitatea benzii  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ , puternic polarizată, este foarte mare.

În 1,2-dinitriți, grupele legate de cele două capete ale legăturii  $\text{C}=\text{C}$  tind să polarizeze această legătură în sens opus, astfel încît atomii de carbon ai legăturii duble se pozitivează; frecvența CN crește cu o valoare comparabilă cu cea din compușii 1,1-dician-disubstituiți. În compușii *trans*, de exemplu dinitrilul fumaric, frecvența este de 2210  $\text{cm}^{-1}$  (banda dublei legături de la 1612  $\text{cm}^{-1}$  este foarte slabă din cauza simetriei moleculare). Izomerii *cis* au frecvența cu aproximativ 10  $\text{cm}^{-1}$  mai joasă decît izomerii *trans* [147]. Dinitrilul maleic absoarbe la 2231 și 2251  $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.206). Diferențe de același ordin de mărime s-au observat și la dinitrilii metil-, fenil- și dimetil-fumaric și maleic. În cazul izomerilor *cis*, banda este uneori scindată și deplasările sînt mascate [38].

Dician-dicarbetoxi-etilena (565) prezintă un caz deosebit: cele două grupe  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , cu efect  $-I$  mai slab față de grupele CN, sînt forțate într-o configurație neplanară datorită repulsiei sterice; dubla legătură se conjugă numai cu grupele CN. Frecvența  $\nu_{\text{CO}}$  apare la 1750  $\text{cm}^{-1}$ , numai cu 5  $\text{cm}^{-1}$



mai scăzută decât în esterii saturați, iar frecvența CN, la  $2229 \text{ cm}^{-1}$ , cu  $30 \text{ cm}^{-1}$  mai joasă decât în nitrili saturați. Intensitatea benzii  $\nu\text{C}=\text{C}$  ( $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) este slabă ( $\epsilon_{\text{max}}^{(a)} = 6$ ) din cauza simetriei moleculare [38].

**Vibrația  $\nu\text{C}=\text{C}$  în nitrili  $\alpha, \beta$ -nesaturați.** Reducerea caracterului de dublă legătură prin conjugarea cu grupa CN provoacă o scădere a frecvenței  $\nu\text{C}=\text{C}$  (tabela III.206).

Tabela III.206

Frecvențe observate ( $\text{cm}^{-1}$ ) în nitrili alizilor  $\alpha, \beta$ -nesaturați [38]

Compusul	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{O}$
Nitril acrilic	2231	1617, 1610	
„ crotonic	2228	1638	
„ metacrilic	2229	1626	
Dinitril fumaric	2210	1612	
„ maleic	2251, 2231	1630, 1599	
„ dimetil fumaric	2231	1645, 1615	
„ dimetil-maleic	2221	1611	
„ fenil-fumaric	2231	1592	
„ fenil-maleic	2225	1590	
„ metil fenil-fumaric	2220	1593	
„ metil-fenil maleic	2226	1593	
D.cian-dicarbetoxi-etilenă	2229	(1600)	1750

Această absorbție este foarte intensă la compuși substituiți asimetric datorită polarității accentuate a legăturii (indusă prin cele două grupe atrăgătoare de electroni, cu efect  $I$  puternic).

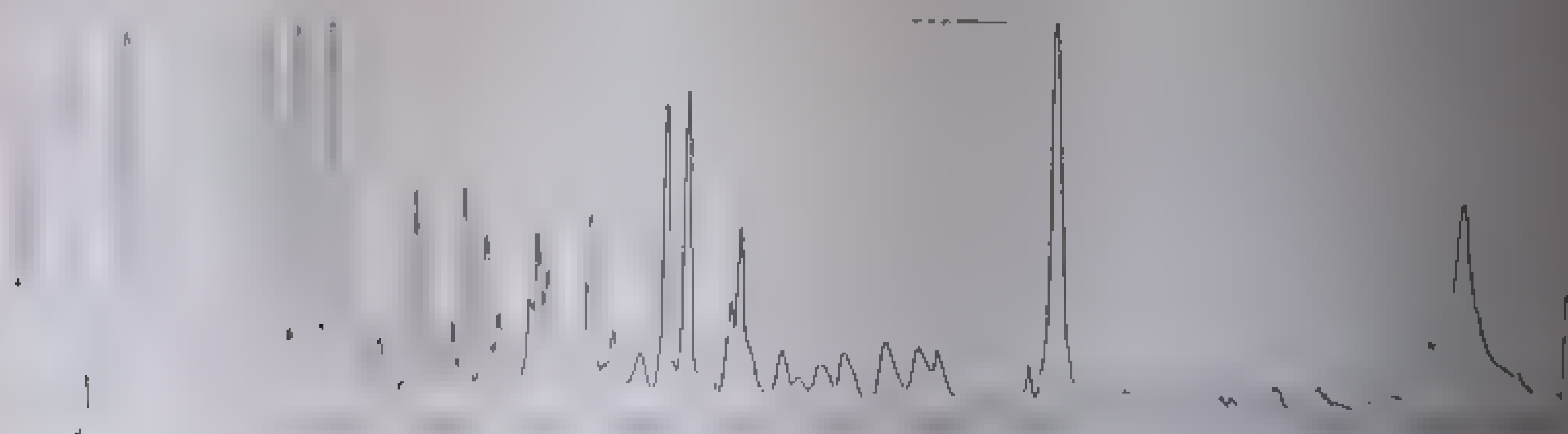


Fig. III. 102. Spectrul infraroșu al benzonitrilului

În compuși disubstituiți simetric, de exemplu dinitril fumaric și maleic, efectele celor două grupe CN asupra legăturii  $\text{C}=\text{C}$  sunt opuse și intensitatea benzii scade foarte mult.

**d. Nitrili aromatici.** În nitrili aromatici, frecvența  $\nu\text{CN}$  scade cu aproximativ  $20 \text{ cm}^{-1}$  față de compuși saturați (fig. III.102). În tabela III.207 se

prezintă frecvențele unor nitrili aromatici comparativ cu cele ale nitrililor saturați.

Intensitatea absorbției  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  variază în funcție de structura moleculă. Nitrilii alifatici au frecvențe  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  înalte și intensități mici, în timp ce nitrilii aromatici au frecvențe mai mici și intensități mari [14, 152, 151].

Tabela III.207

Frecvențe  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  în nitrili

Compusul	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ $\text{cm}^{-1}$
Alchil-nitrili	2250
Fenil-acetonitril	2251
Benzonitril	2221
<i>o</i> -Tolunitril	2220
<i>m</i> -Tolunitril	2220
<i>p</i> -Tolunitril	2220
<i>p</i> -Metoxybenzonitril	2220
$\alpha$ -Naftonitril	2222
$\beta$ -Naftonitril	2227

Tabela III.208

Intensități absolute ale absorbției

 $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  în nitrili

Nitrilul	$A \cdot 10^4$
$\text{CH}_3\text{CN}$	2,1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	2,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	2,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	3,1
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$	7,6
<i>m</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$	7,7
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$	10,2
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CN}$	18,1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	7,1
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	2,0
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CN}$	2,2

În tabela III.208 sînt redată valorile intensităților absolute  $A$  la o serie de nitrili aromatici și alifatici.

Intensitatea și frecvența absorbției  $\nu_{\text{CN}}$  din nitrili aromatici prezintă un paralelism cu constanta  $\sigma$ -Hammett a substituenților.

Substituenții donori de electroni ( $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ) dau benzi intense la frecvențe joase, iar substituenții acceptori de electroni ( $-\text{NO}_2$ ) dau benzi slabe la frecvențe înalte [22, 155, 156]. Între intensitatea absorbției  $\nu_{\text{CN}}$  și energia de rezonanță există o relație liniară [150].

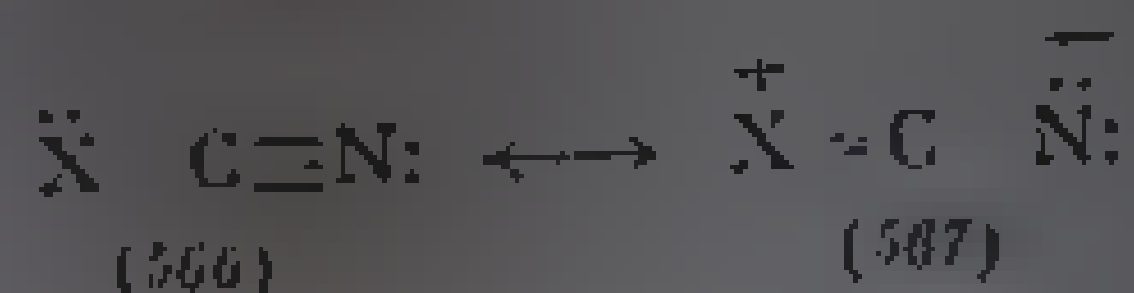
c. **Legături de hidrogen.** Nitrilii formează legături de hidrogen de tărie mijocie cu donori de protoni, cum sînt fenolul ( $\Delta H = 1$  kcal/mol) și metanolul ( $\Delta H = 2$  kcal/mol) [157, 158]. Considerarea nitrililor ca baze slabe într-o serie de lucrări se datorește exemplelor nepotrivit alese în care geometria moleculei nu permite formarea legăturilor de hidrogen  $\text{OH}\cdots\text{N}$  [159, 160].

În cazul nitrililor alifatici (în  $\text{CCl}_4$ ), între  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  ( $\nu_{\text{OH}}$  neasociat -  $\nu_{\text{OH}}$  asociat cu  $\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$ ) și factorul inductiv  $\sigma^*$  Taft al radicalului alifatic  $\text{R}$  există o relație liniară. La compuşii în care  $\text{R}$  se poate conjuga cu grupa  $\text{CN}$  există abateri de la liniaritate; devierile observate sînt datorite probabil rezonanței între două structuri limită [160]. În continuare se prezintă cîteva exemple în care se redau abaterile ( $\text{cm}^{-1}$ ) de la valorile  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  calculate cu ajutorul constantelor  $\sigma^*$  Taft pe baza relației amintite:

Fenol +	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ obs. - $\Delta\nu_{\text{OH}}$ calc.
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	+ 12 $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$	+ 11
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$	+ 10
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	- 7



Devieri importante prezintă de asemenea brom- și iod-cianul, în care structura limită (567) are o contribuție preponderentă [160]:



Influența efectului inductiv rezultă și din compararea valorilor  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  la compușii din tabela III.209.

Tabela III.209

Valorile  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  la asocierea fenolului cu  $\text{X} \equiv \text{C}-\text{R}$  (soluție 0,4 mol/l în  $\text{CCl}_4$ )

R	$\Delta\nu_{\text{OH}} (a)$ $\text{cm}^{-1}$	R	$\Delta\nu_{\text{OH}} (b)$ $\text{cm}^{-1}$	$(a)-(b)$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1-$	165 <sup>1</sup>	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4-$	163	0
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$	165	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3-$	158	7
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-$	167	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2-$	148	19
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-$	165	$\text{ClCH}_2-$	147	18
$\text{CH}_3-$	159	Br	102	57

<sup>1</sup> La fel ca în fenol și butironitril.

Din această tabelă rezultă că înlocuirea grupei  $\text{CH}_3$  cu Cl nu duce la modificări dacă grupa CN este separată de atomul de clor prin patru grupe metilen. În catena saturată, efectul inductiv se manifestă, ca și în alte cazuri cu intensitate descrescândă de la primul la al doilea și la al treilea atom de carbon.

Deplasările depind foarte mult de concentrația nitrilului. Rezultate bune se obțin prin extrapolare la diluție infinită [157, 158]. Datele din tabela III.210 scot în evidență diferențele mari dintre valorile obținute în amestecul în stare lichidă, în soluție 0,4 m de nitril — fenol în  $\text{CCl}_4$  și la diluție infinită.

Tabela III.210

Frecvența  $\nu_{\text{OH}}$  în fenol ... nitril,  $\text{cm}^{-1}$

Fenol + nitrilul acidului:	Diluție infinită	Soluție 0,4 m în $\text{CCl}_4$	În stare lichidă
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$ an-carboxilic	3419	3457	3406
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$ am-carboxilic	3419	3442	3419
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$ am-carboxilic		3414	3408
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$ am-carboxilic	3461	3452	3405
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$ am-carboxilic		3473	3412
$\text{H}_2\text{N}-\text{C} \equiv \text{N}$ am-carboxilic		3462	3425

$\alpha$ - și  $\beta$ -Haloxi-nitrili formează în soluții diluate de  $\text{CCl}_4$  legături de hidrogen slabe. Valoarea mică a deplasărilor de frecvență sugerează ipoteza că la formarea legăturilor de hidrogen participă atât grupele OH cât și electronii  $\pi$  ai grupei  $\text{C} \equiv \text{N}$  [160].

## BIBLIOGRAFIE

1. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, London, Methuen Co., 1959, p. 180, 189.
2. Nenitescu, G. D., *Chimie Organica*, Vol. I, Editura didactică și pedagogică, 1960, p. 770.
3. Bellamy, L. J., citat [1], p. 126.
4. Hartwell, L. J., Richards, R. E., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1436.
5. Rasmussen, R., Brattain, R. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 10.
6. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 246.
7. Haszeldine, R. N., Ledham, K., *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 153.
8. Bellamy, L. J., Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 181.
9. Bellamy, L. J., citat [1], p. 101.
10. Nakagawa, I., Shimanouchi, T., Mizushima, S., *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 815.
11. Thompson, H. W., Torkington, P., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 61.
12. Josien, M. L., Castinel, C., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 80.
13. O'Connor, R. T., Field, E. T., Singleton, W. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 154.
14. Sinclair, R. G., McKay, A. P., Jones, R. N., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2570.
15. Jones, R. N., Sandorfy, C., *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure*, In Weissberger, A., *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, New York, Interscience, 1955, p. 153.
16. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 168.
17. Jones, R. N., Dobriner, K., *Vitamins and Hormones*, New York Academic Press, 1959.
18. Hampton, P. R., Newell, J. E., *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 911.
19. Anderson, J. A., Seavried, W. D., *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 998.
20. Brown, T. L., *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1015.
21. Brown, T. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3513.
22. Flett, M. S., *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 1537.
23. Stahl, W. H., Pessen, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5187.
24. Freeman, J. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5934.
25. Jones, R. N., Humphries, P., Herling, F., Dobriner, K., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2820.
26. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 483.
27. Bellamy, L. J., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1221.
28. Brooks, C. J. W., Eglington, G., Morman, J. P., *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 601.
29. Hunsberger, J. M., Ketcham, R., Gatosky, H. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1839.
30. Staab, H., *Einführung in die Theoretische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
31. Brooks, C. J. W., Eglington, G., Morman, J. P., *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 106.
32. Grove, J. P., Wallis, H. A., *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 877.
33. Allan, J. H., Menkins, G. D., Whitting, M. C., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1874.
34. Jones, R. N., citat [15], p. 153.
35. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 153.
36. Bellamy, L. J., citat [1], p. 181.
37. Walton, W. L., Hughes, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3385.
38. Felton, D. G., Orr, S. L. D., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2179.
39. Nenitescu, G. D., *Tratat elementar de chimie Organică*, Vol. II, ed. IV, București, Editura tehnică, 1958, p. 26.

40. Brown, T. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 3513.
41. McBee, E. T., Christman, D. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 757.
42. Josien, M. L., Galas, R., *Compt. Rend.*, **240**, 1955, p. 1641.
43. Brown, T. L., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1615.
44. Peltier, D., Pichevin, A., Dizabo, P., Josien, M. L., *Compt. Rend.*, **248**, 1959, p. 1148.
45. Josien, M. L., Peltier, D., Pichevin, A., *Compt. Rend.*, **250**, 1960, p. 1643.
46. Krueger, P. J., Thompson, H. W., *Proc. Roy. Soc., Londra*, **A 250**, 1959, p. 22.
47. Hunsberger, J. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 5626.
48. Jones, R. N., Herling, F., *J. Org. Chem.*, **19**, 1954, p. 1252.
49. Jones, R. N., Sanderfy, C., citat [15], p. 503.
50. Russel, R. A., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 179.
51. Jones, R. N., Humphries, P., Herling, F., Dobriner, K. J., *Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3215.
52. Bellamy, L. J., citat [1], p. 185.
53. Hall, H. K., Zbinden, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 6128.
54. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., *Infrared Spectra*. În: Katritzky, A. R., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Vol. II New York, Academic Press, 1963, p. 188.
55. Angell, C. L., Gallagher, B. S., Ito, T., Smith, R. J. D., Jones, R. N., *The Infrared Spectra of Lactones*, National Research Council, Ottawa, Canada, 1960.
56. Bartlett, P. D., Stiles, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 2810.
57. Wiley, R. H., Esterle, J. G., *J. Org. Chem.*, **22**, 1957, p. 1257.
58. Jones, R. N., Gallagher, B. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1959, p. 5242.
59. Korte, F., Büchel, K. H., Göhring, K., *Angew. Chem.*, **71**, 1959, p. 523.
60. Bohlmann, F., *Chem. Ber.*, **90**, 1957, p. 1519.
61. Prey, V., Kerres, B., Berbalk, H., *Monatsh. Chem.*, **91**, 1960, p. 771.
62. Farmer, V. C., *Spectrochim. Acta* **15**, 1959, p. 870.
63. Okumura, K., Kotera, K., *Yakugaku Zasshi*, **81**, 1961, p. 311.
64. Jones, R. N., Angell, C. L., Ito, T., Smith, R. J. D., *Can. J. Chem.*, **37**, 1959, p. 2007.
65. Olsen, S., Russwurm, H., *Lieds Ann. Chem.*, **639**, 1961, p. 1.
66. Woodward, J. R. B., Kovacs, E. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 1009.
67. Wheeler, D. D., Young, D. C., Erley, D. C., Erley, D. S., *J. Org. Chem.*, **22**, 1957, p. 547.
68. Hochstein, R. A., Pasternack, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 3905.
69. Gerf, W., Girod, E., Schmidt, E., Stoll, W. G., *Helv. Chim. Acta* **42**, 1959, p. 1085.
70. Brooks, C. J. W., Eglington, G., Margrill, D. S., *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1258.
71. Dancos, G. A., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1207.
72. Mărușter, G. D., Neutrescu, C. D., Avram, M., *St. cerc. chim.*, **10**, 1962, p. 155.
73. Sefton, S., Jamres, M., Barrow, G. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 1141.
74. Wheeler, D. H., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1005.
75. Miller, F. A., Carlson, G. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1957, p. 3995.
- 75a. Bellamy, L. J., Roberts, J. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1964, p. 2111.
76. Bellamy, L. J., citat [1], p. 12.
77. Jones, R. N., Sanderfy, C., citat [15], p. 456.
78. Dancos, G. A., Epstein, W. W., *J. Org. Chem.*, **24**, 1959, p. 1595.
79. Bellamy, L. J., Connolly, B. R., Philipotts, A. R., Williams, R. L., *Z. Elektrochem.*, **64**, 1960, p. 563.
80. Mirone, P., Chiorboli, P., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1425.
81. Nakamizai, Koji, *Infrared Absorption Spectroscopy - Practical*, San Francisco, Holden-Day Inc., 1962, p. 184.

82. Tschamler, H., Leutner, R., *Makrochim. Chem.*, **83**, 1952, p. 1702.
83. Giguere, P. A., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 88.
84. Sheppard, N., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 1950, p. 322.
85. Minkoff, G. I., *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **224**, 1954, p. 176.
86. Bellamy, L. J., citat [1], p. 199.
87. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 495.
88. Davison, W. H. T., *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2456.
89. Nenitescu, C. D., *Chimie Organică*, Vol. I, ed. 6 (București), Editura didactică și pedagogică, 1966, p. 810.
90. Thompson, H. W., Bratlian, R. B., Rindorf, H. M., Rasmussen, R. S., *Infrared Spectroscopic Studies on the Structure of Penicillin. I. II. Chemistry of Penicillin*, Princeton Univ. Press, Princeton, 1949, p. 1. Rasmussen, R. S., *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe*, **5**, 1948, p. 331.
91. Fraser, R. D. B., Price, W. C., *Nature*, **170**, 1952, p. 100.
92. Price, W. C., Fraser, R. D. B., *Proc. Roy. Soc. Lond. B*, **141**, 1951, p. 66.
93. Mecke jr. R., Mecke, R., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1593.
94. Becher, H. J., *Chem. Ber.*, **89**, 1956, p. 1593.
95. Randall, H. M., Fowler, R. G., Russo, N., Daniel, J. R., *Infrared Determination of Organic Structure*, New York, Van Nostrand, 1949.
96. Richards, R. L., Thompson, H. W., *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1248.
97. Bellamy, L. J., citat [1], p. 203.
98. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 514.
99. Thompson, H. W., Nicholson, D. L., Short, L. N., *Discussions Faraday Soc.*, **9**, 1950, p. 222.
100. Weckerlin, S., Lüttke, W., *Z. Elektrochem.*, **64**, 1960, p. 1228.
101. Pinchas, S., Samuel, D., Weiss-Brodav, M., *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1688.
102. Kniseley, R. N., Fassel, V. A., Farquhar, E. L., Gray, L. S., *Spectrochim. Acta*, **18**, 1962, p. 1217.
- 102 a. Tsuboi, M., *Bull. Chem. Soc. Japan* **22**, 1949, p. 215; Zen-schi Yoshida, *Tetrahedron Letters*, **32**, 1965, p. 2757.
103. Bellamy, L. J., citat [1], p. 206.
104. Davies, M., Hallam, H. E., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 1951, p. 1170.
105. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 521, lit. citată.
106. Bellamy, L. J., citat [1], p. 209.
107. Miyazawa, T., Shimanouchi, T., Mizushima, S. I., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, p. 408.
108. Cannon, C. G., *Microchim. Acta*, 1955, p. 555, citat după [102].
109. Hallam, M., Pinchas, S., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1703.
110. Nakanishi, Koji, citat [81], p. 199.
111. Bellamy, L. J., citat [1], p. 216.
112. Buswell, A. M., Rodebush, W. H., Roy, M. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 2444; Buswell, A. M., Downing, J. R., Rodebush, W. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2759.
113. Davies, M., Evans, J. G., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 342.
114. Sutherland, G. B. B. M., *Advances in Protein Chemistry*, Vol. II, New York, Academic Press, 1952, p. 291.
115. Darmon, S. E., Sutherland, G. B. B. M., *Nature*, **164**, 1949, p. 440.
116. Mizushima, S., Simanouchi, T., Nagakura, S., Kuratani, K., Tsuboi, M., Baba, H., Fujioka, O., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950.
117. Russel, R. A., Thompson, H. W., *Spectrochim. Acta*, **8**, 1956, p. 138.
118. Reichel, I., Bacalogiu, R., Schmidt, W., *Revue Roum. de Chimie*, **9**, 1964, p. 299.
119. Bellamy, L. J., citat [1], p. 217.
120. Lenormant, H., *Bull. Soc. Chim. France*, **15**, 1948, p. 33; *Ann. Chim.*, **5**, 1950, p. 459.
121. Cierier, A., *Naturforsch. Z.*, **8b**, 1953, p. 644, 655.
122. Davies, M., J. C. Evans, Lumley, M., Jones, R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1955, p. 761.

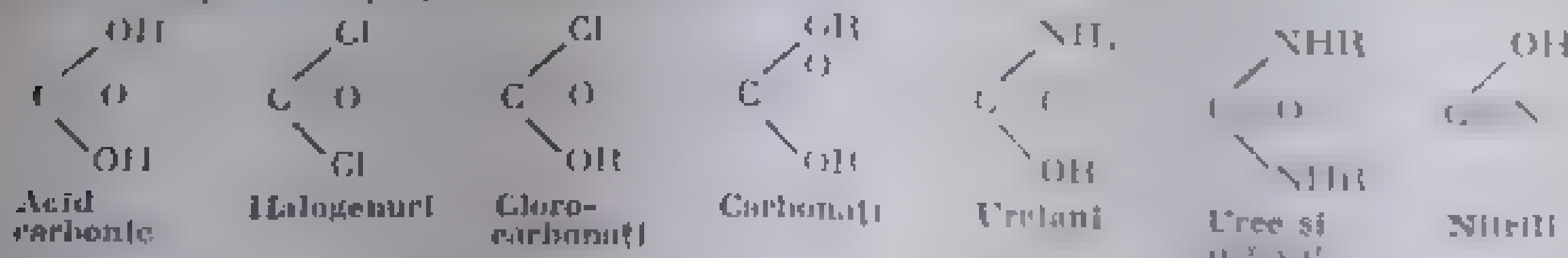
123. Bellamy, L. J., citat [1], p. 220, 205.
124. Miyazawa, T., J. Chem. Soc., Japan, **77**, 1956, p. 421, 619.
125. Kessler, H. C., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., **24**, 1956, p. 191.
126. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 525.
127. Kemperer, W., Gronyn, M. W., Maki, A. H., Pimental, G. C., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5846.
128. Bellamy, L. J., citat [1], p. 208, lit. citată.
129. Schiedt, U., Angew. Chem., **66**, 1954, p. 609.
130. Huisgen R., Brade, R., Walz, H., Glogger, L., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 1437.
131. Mecke, R., Mecke jr. R., Löffringhaus, A., Z. Naturforsch., **10b**, 1955, p. 367.
132. Jones, R. N., Sandorfy, C., citat [15], p. 458.
133. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., Infrared Spectra. In: Katritzky, A. R., Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol. II, Londra, Academic Press, 1963, p. 181, 188, 193, 197, 258.
134. Ogata, N., Bull. Chem. Soc., Japan, 1961, p. 248.
135. Katritzky, A. R., Ambler, A. P., citat [133], p. 181.
136. Sheehan, J. C., Bose, A. K., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1761.
137. Sheehan, J. C., Bose, A. K., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1950, p. 5158.
138. Sheehan, J. C., Ryan, I. J., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1204.
139. Sheehan, J. C., Corey, E. J., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1756.
140. Kellie, A. E., O'Sullivan, D. G., Sadler, P. W., J. Chem. Soc., 1956, p. 3809.
141. Ames, D. F., Grey, T. F., J. Chem. Soc., 1955, p. 631.
142. Conroy, H., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 3046.
143. Wiley, R. H., Slaymaker, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 1385.
144. Roderick, W. R., Brown, W. G., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 5196.
145. Flitsch, W., Chem. Ber., **94**, 1961, p. 2441.
146. Nenitescu, C. D., citat [2], p. 820.
147. Kitson, R. E., Griffith, N. E., Anal. Chem., **24**, 1952, p. 334.
148. Herzberg, G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, New Jersey, Van Nostrand, Princeton, 1960, p. 333.
149. Herzberg, G., citat [148], p. 174.
150. Skinner, M. W., Thompson, H. W., J. Chem. Soc., 1955, p. 487.
151. Sheppard, N., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Soc., 1947, p. 453.
152. Herzberg, G., citat [148] p. 199.
153. Thompson, H. W., Torkington, P., J. Chem. Soc., 1944, p. 597.
154. Gross, I. H., Lee, A. C., Trans. Faraday Soc., **47**, 1951, p. 354.
155. Thompson, H. W., Seidel, G., Trans. Faraday Soc., **52**, 1956, p. 1451.
156. Brown, W. G., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 794.
157. Miller, S. S., J. Chem. Phys., **36**, 1962, p. 3283.
158. Allen, A. S., Schleicher, P. von R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 371.
159. Schleicher, P. von R., Allerhand, A., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 1422.
160. Allerhand, A., Schleicher, P. von R., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 806.

## CAPITOLUL 9

## DERIVAȚII ACIDULUI CARBONIC

Derivații funcționali covalenți ai acidului carbonic sînt compuși care conțin un atom de carbon central de care sînt legați doi, trei sau patru atomi ai unor elemente decît carbonul și hidrogenul [1]. Ei rezultă formal prin modi-

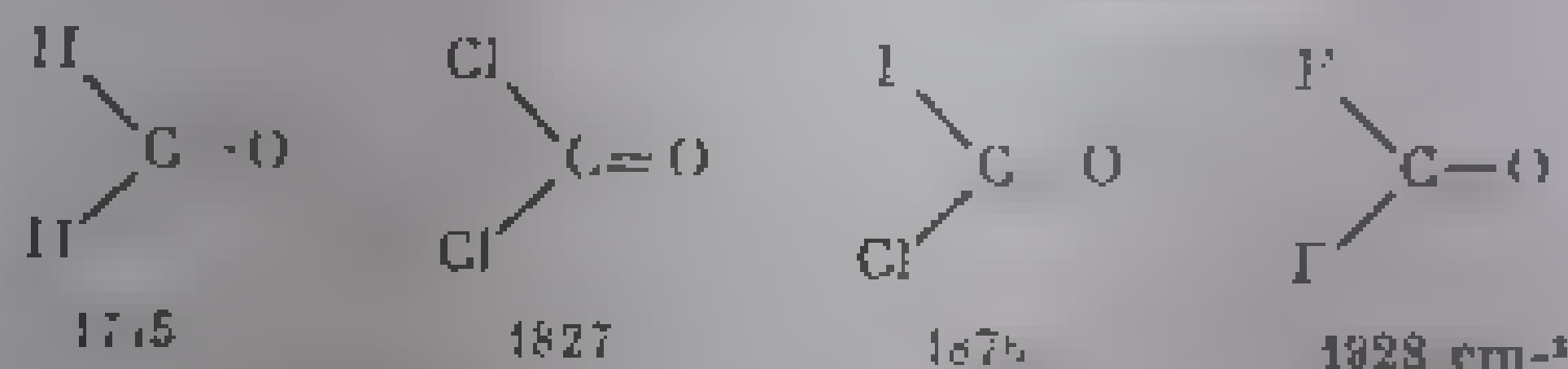
ficarea uneia sau a ambelor grupe OH din acidul carbonic. Cei mai importanți dintr-acești compusi sînt următorii:



În general, derivații monofuncționali sînt nestabili și, cei mai mulți, necunoscuți în stare liberă.

## 1. Halogenurile acidului carbonic

Halogenurile acidului carbonic  $\text{X}-\text{CO}-\text{Y}$  conțin doi atomi de halogen legați de grupa carbonil. Față de formaldehidă  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ , înlocuirea celor doi atomi de hidrogen cu atomi electronegativi duce la o creștere considerabilă a frecvenței  $\nu\text{CO}$  [2-6]<sup>1</sup>. Deplasarea cea mai mare o provoacă atomul de fluor care sînt cei mai electronegativi (cu efect  $-I$  cel mai puternic); este de remarcat că între absorbția  $\text{COF}_2$  și  $\text{COCl}_2$  există o diferență de  $100\text{ cm}^{-1}$  [2-4,6]<sup>1</sup>.



Valoarea înaltă a frecvențelor indică o marire a ordinului legăturii carbonoxigen de la dublu spre triplu (același lucru se observă și la grupa CO din halogenurile acizilor carboxilici). Pentru interpretarea acestui fenomen s-a admis contribuția unei structuri de tipul (568) [5]. Contribuția unei structuri polarizate (570) ar duce la scăderea frecvenței. În sprijinul acestei interpretări pledează și frecvențele înalte observate în ioni de oxocarboniu,  $\text{R}-\text{C}=\text{O}^+$  (v. p. 289).

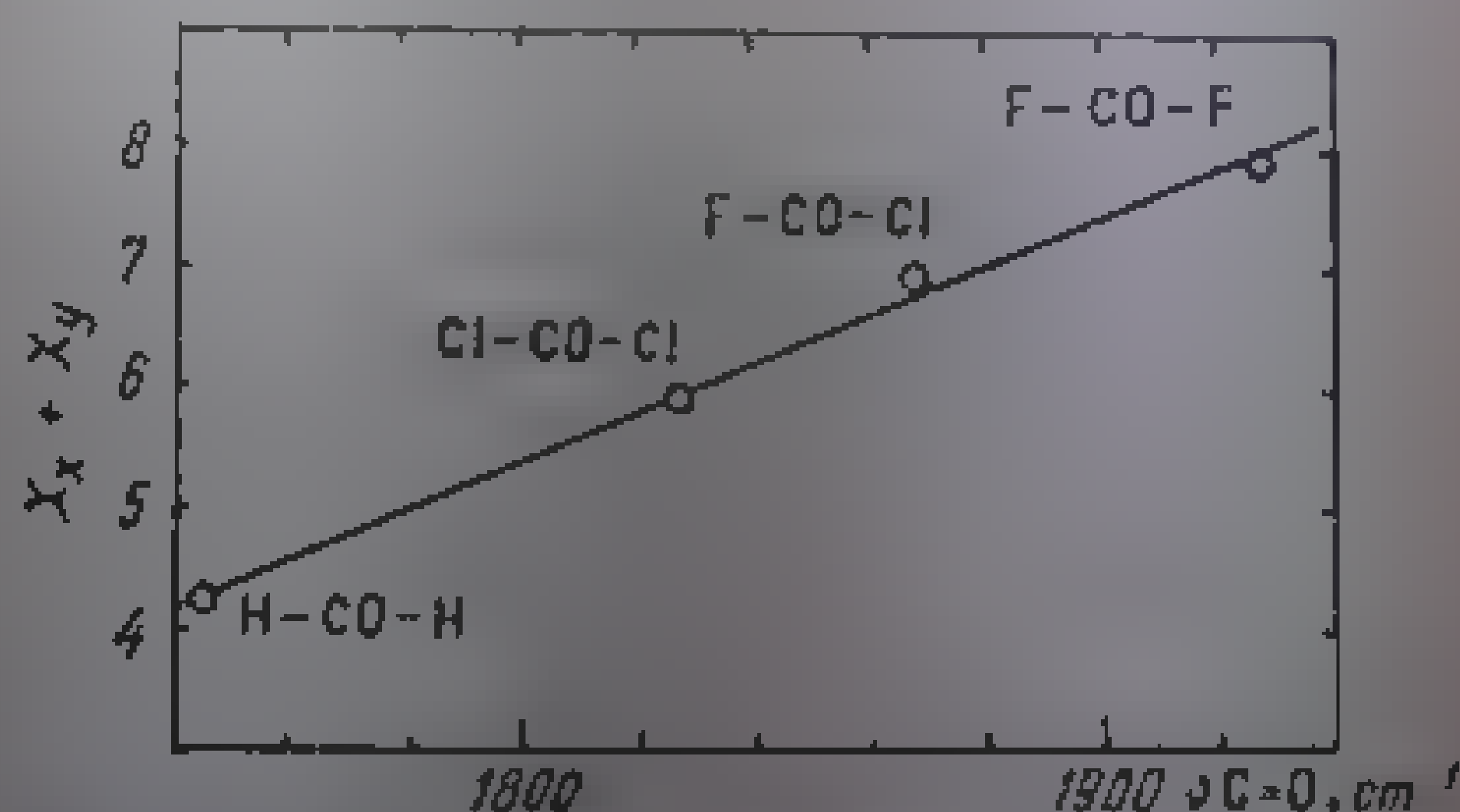
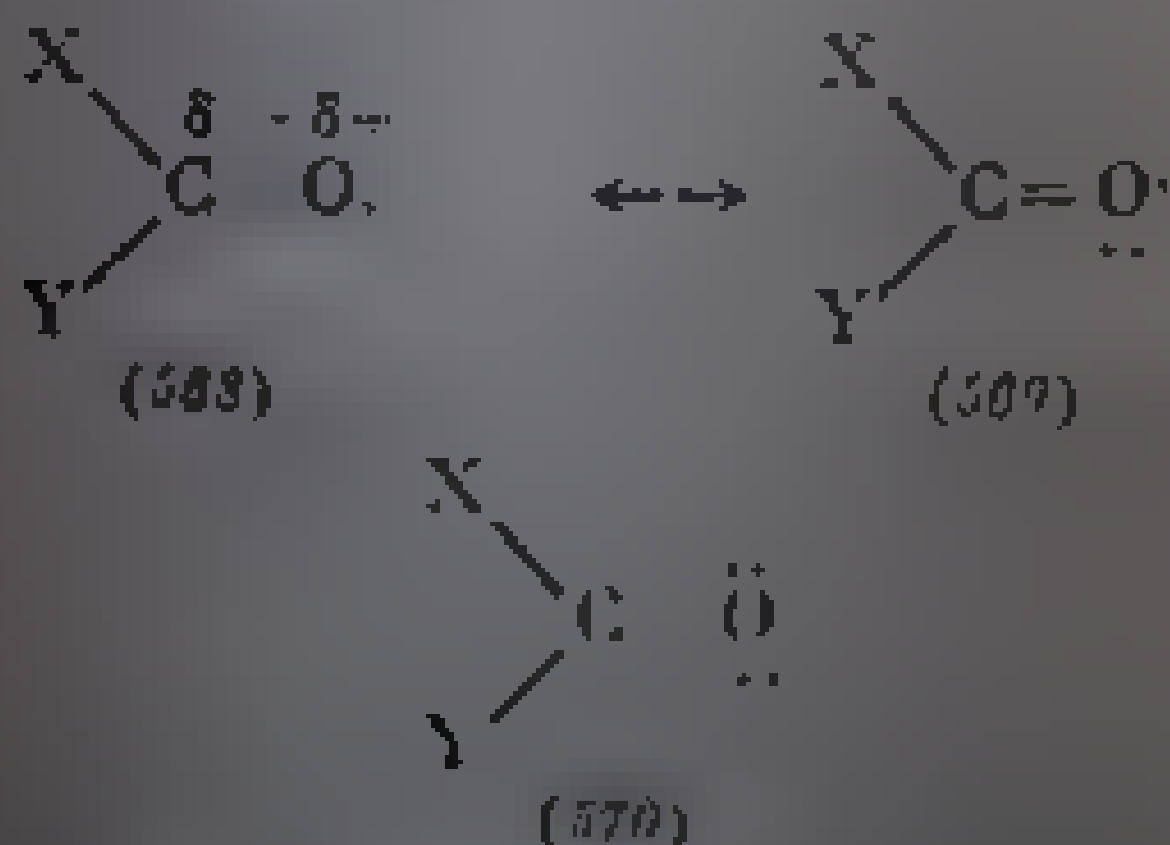


Fig. III.103. Variația frecvenței  $\nu\text{C}=\text{O}$  în funcție de electronegativitatea atomului de halogen din  $\text{YCON}$ .

Între frecvența  $\nu\text{CO}$  și suma aritmetică  $(\chi_x + \chi_y)$  a electronegativităților celor doi atomi de halogen există o relație liniară, redată în fig. III.103 [6].

<sup>1</sup> Frecvențele observate variază de la un autor la altul.



## 2. Clorocarbonați

Clorocarbonații se caracterizează prin vibrațiile legăturilor C—O, C=O și C—Cl. Efectul inductiv —I al clorului determină creșterea frecvenței  $\nu$ C—O ca și în clorurile acide.

În cloroformiații de alchil, frecvența medie  $\nu$ C—O este de  $1775 \pm 2$   $\text{cm}^{-1}$  [7, 8]. Clorocarbonatul de etil absoarbe, în faza lichidă, la  $1776$   $\text{cm}^{-1}$  [7]; în soluție de tetraclorură sau sulfură de carbon, frecvența nu variază cu mai mult de  $3$   $\text{cm}^{-1}$ . Masa grupei R din ClCOOR, cum și prezența unui atom de halogen în poziția  $\beta$  din grupa R nu aduc modificări importante de frecvență. În schimb, prezența unui atom de halogen în poziția  $\alpha$  din grupa R provoacă o creștere simfioantă a frecvenței  $\nu$ CO; Cl—COOCCl<sub>3</sub> absoarbe la  $1806$   $\text{cm}^{-1}$  (tabela III.211) [7].

Tabela III.211

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în cloroformiați Cl—COOR (lichid) [7,8]

R	$\nu$ C=O	$\nu$ C—O	$\nu$ C—Cl	$\delta$ C—Cl
CH <sub>3</sub>	1773	1147		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1775	1160	693	483
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> și <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1779	1156	691	483
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> și <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1776	1145	691	478
Alchil (C <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> )	1773	1168	693	478
Alchil (C <sub>12</sub> )	1789	1160	692	480
CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub>	1799	1161	693	483
CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1761	1131	689	471
CCl <sub>3</sub>	1806	1056		

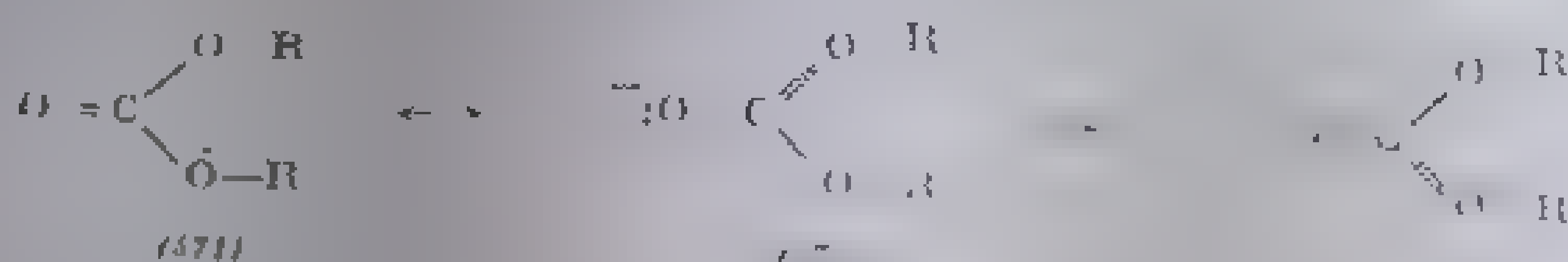
Vibrația  $\nu$ C—O din clorocarbonați provoacă o absorbție intensă între 1131 și 1172  $\text{cm}^{-1}$  [7, 8]. În clorocarbonați de alchil, frecvența este cuprinsă între 1145 și 1168  $\text{cm}^{-1}$ . În trichlormetil cloroformat, înlocuirea celor trei atomi de hidrogen din grupa metil cu atomi de clor provoacă scăderea frecvenței la 1056  $\text{cm}^{-1}$  (ClCOOCH<sub>3</sub>, 1147 și ClCOOCCl<sub>3</sub>, 1056  $\text{cm}^{-1}$ ) [7]. Trebuie reamintit că în jurul 1050 și 1200  $\text{cm}^{-1}$ , majoritatea cloroformiaților prezintă două benzi. Astfel, cloroformatul de metil (lichid) absoarbe la 1147  $\text{cm}^{-1}$  (intens) și la 1160  $\text{cm}^{-1}$  (medie); în cloroformatul de etil (lichid) cele două benzi (1145 și 1160  $\text{cm}^{-1}$ ) sunt de intensitate egală. Atribuirea benzii intense unei vibrații  $\nu$ C—O [9, 10] a fost adoptată și de alți autori [7, 8]; originea celeilalte absorbții nu este deplin lămurită.

Vibrația  $\nu$ C—Cl. Vibrația de valență a legăturii C—Cl este de aproximativ 690  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrația de deformare a acestei legături este cuprinsă între 170 și 480  $\text{cm}^{-1}$  [8] (tabela III.211).

## 3. Carbonați

Esterii acizilor carbonici, carbonații, conțin grupa C=O legată de doi atomi de oxigen (57I). În acești compuși, efectul conjugării domină efectul

față al atomilor de oxigen, clarând contribuția structurilor rezonante (572) și (573):



În carbonații de alchil, frecvența vibrației  $\nu_{C=O}$  este de  $1740-1760\text{ cm}^{-1}$ , apropiată de a esterilor aciclici [7-11]. Dimetil-carbonatul absoarbe (în  $\text{CCl}_4$ ) la  $1757\text{ cm}^{-1}$  [7] iar dietil-carbonatul (în același dizolvant), la  $1746\text{ cm}^{-1}$  [11-13]. Frecvența crește în compuşii nesaturați sau aromatici, ca la esterii acizilor carboxilici de alcoholi vinilici sau aromatici. Difenil carbonatul absoarbe la  $1775\text{ cm}^{-1}$ . Aceasta se explică prin hibridizarea structurii (571) în care electronii participanți la oxigenului sînt implicați în conjugarea cu inelul benzenic (caracterul fenolic al restului  $\text{OC}_6\text{H}_5$ ). Prezența unuia sau a mai multor atomi de halogen în radicalul R mărește frecvența cu aproximativ  $40\text{ cm}^{-1}$ . Astfel, trichlorometil-carbonatul de etil absoarbe la  $1780\text{ cm}^{-1}$ , iar di-trichlorometil-carbonatul, la  $1832\text{ cm}^{-1}$  (frecvența comparabilă cu aceea din halogenurile acidului carbonic) [7].

Carbonații ciclici au, din punctul de vedere al variației frecvenței  $\nu_{C=O}$ , o comportare similară cu derivații funcționali ciclici ai acizilor carboxilici (anhidride, lactone etc.). Frecvența variază cu mărimea inelului, fapt care a fost atribuit modificărilor hibridizării ca rezultat al tensiunii din inel [11-14].

Deplasările ( $\nu_{CO}$ ) față de frecvențele din analogii aciclici variază cu mărimea inelului [12, 13]. Frecvența cea mai înaltă o au carbonații cu inel de cinci atomi (tabela III.212). Prezența unui atom de halogen în poziția  $\alpha$

Tabela III.212

Frecvențe  $\nu_{CO}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în carbonații aciclici și ciclici<sup>1</sup>

Lichid	1712	1798 (+56)	1717 (+5)	1830 (+118)
Soluție în $\text{CCl}_4$	1716	1817 (+71)	1777 (+31)	1832 (+90)

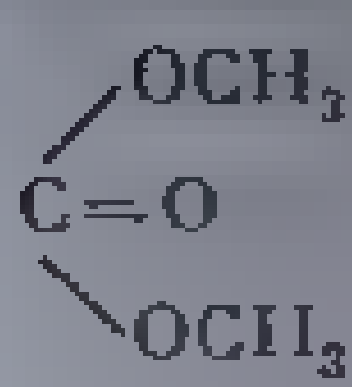
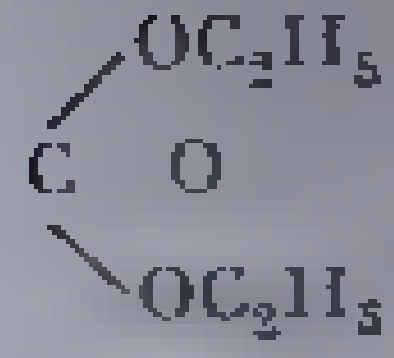
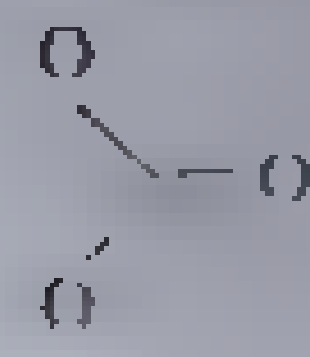
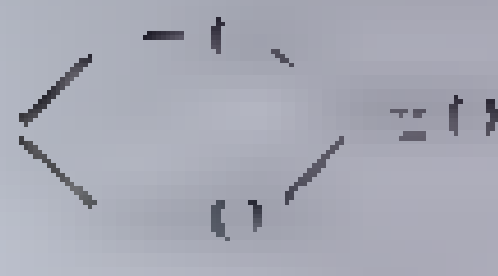

<sup>1</sup> În paranteze sînt date valorile  $\Delta\nu_{CO}$  ( $\nu_{CO}$  ciclic -  $\nu_{CO}$  aciclic)

față de oxigen aduce o creștere suplimentară a frecvenței  $\nu_{C=O}$  în carbonații cu inel de cinci atomi [7]; în carbonații cu inel de șase atomi, lipsiți de tensiune, frecvența crește mai puțin (tabela III.212).

Este de remarcant că majoritatea carbonaților au două benzi  $\nu\text{C=O}$ ; frecvența acestor benzi (tabela III.213) variază în funcție de condițiile experimentale (soluție, lichid, solid) [7]. De exemplu, carbonatul de etilenă în stare lichidă are o bandă intensă la  $1798\text{ cm}^{-1}$  cu un umăr la  $1770\text{ cm}^{-1}$ . În stare solidă banda apare la  $1788\text{ cm}^{-1}$  însoțită de un umăr mai pronunțat la  $1762\text{ cm}^{-1}$ . În soluție de  $\text{CCl}_4$  sau  $\text{CS}_2$  absorbția este la  $1817\text{ cm}^{-1}$  cu un umăr la  $1763\text{ cm}^{-1}$ . Efectul este mai accentuat în carbonații nesaturați, care în  $\text{CCl}_4$  au o absorbție intensă la  $1832\text{ cm}^{-1}$  și absorbții slabe la  $1770$  și  $1802\text{ cm}^{-1}$ ; la concentrarea soluției, absorbția de la  $1802\text{ cm}^{-1}$  se intensifică. În stare lichidă banda apare la  $1830\text{ cm}^{-1}$  cu un umăr pronunțat la  $1801\text{ cm}^{-1}$ ; în stare solidă, banda apare la  $1822\text{ cm}^{-1}$  cu umărul la  $1796\text{ cm}^{-1}$ . În carbonatul propenei dubletul nu apare.

Tabela III.213

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în carbonați

Compusul	$\nu\text{C=O}$		$\nu\text{C—O}$ (banda cea mai intensă)	Bibliografie
	În stare lichidă	Soluție în $\text{CCl}_4$		
	1748	1755	1280	[7]
	1712	1746	1262	[12, 13]
	1798 1770 <sup>1</sup>	1817 1763	1077	[7]
	1717	1777		[12]
	1830 1801 <sup>2</sup>	1832 (1770, 1802) <sup>2</sup>	1160, 1089	[7]

<sup>1</sup> C. l. c.<sup>2</sup> Benzi slabe.

1. **Vibrația  $\nu\text{C—O}$ .** Toți carbonații prezintă benzi intense între  $1050$  și  $1250\text{ cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor legăturii  $\text{C—O}$  [11, 13]. În compuşii aciclici, banda cea mai intensă din această regiune este la aproximativ  $1260\text{ cm}^{-1}$ . În carbonații ciclici apar două benzi de intensitate comparabilă, între  $1070$  și  $1160\text{ cm}^{-1}$ .

2. **Vibrațiile grupelor  $\text{CH}_2$ .** Vibrațiile grupelor  $\text{CH}_2$  din carbonații ciclici au comportarea din cicloalecani. Frecvența crește cu  $10$ – $40\text{ cm}^{-1}$  în inelul de cinci atomi față de inelul de șase atomi (tabela III.211).

Tabela III.214

Frecvențe  $\nu\text{CH}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) în carbonați ciclici [12]

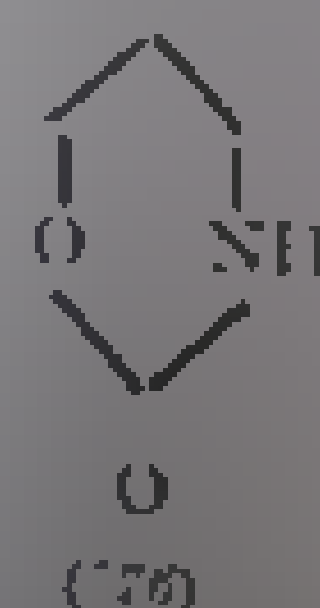
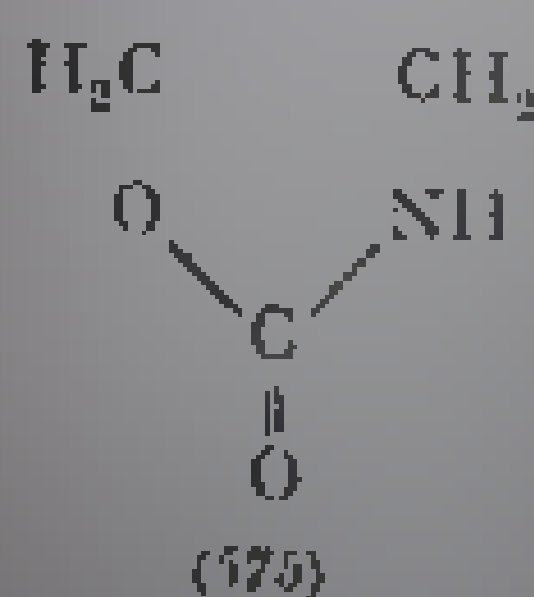
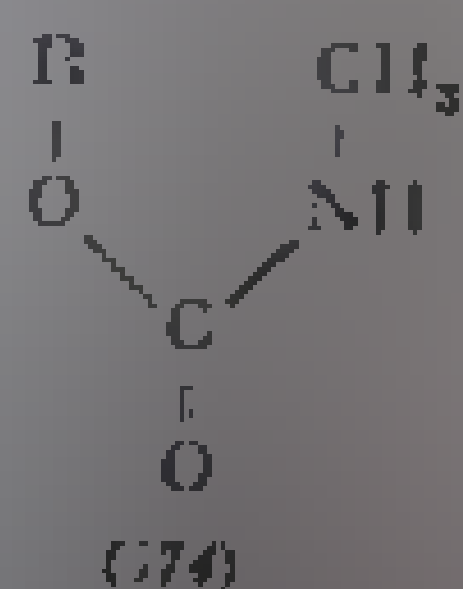
Compusul	$\nu\text{CH}_2$ (în $\text{CCl}_4$ )		$\frac{\Delta \nu}{\nu_{\text{CH}_2 \text{ în H}_2\text{O}}}$
	asimetric	simetric	
	1092 $\text{cm}^{-1}$	1280	0,4
	2969 $\text{cm}^{-1}$	1000	0,3

## 1. Uretani

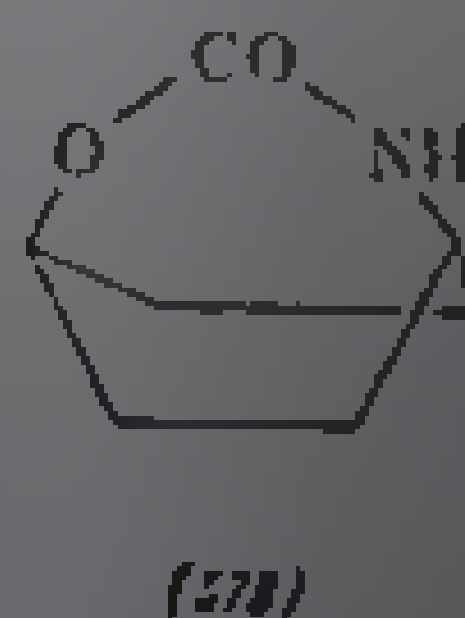
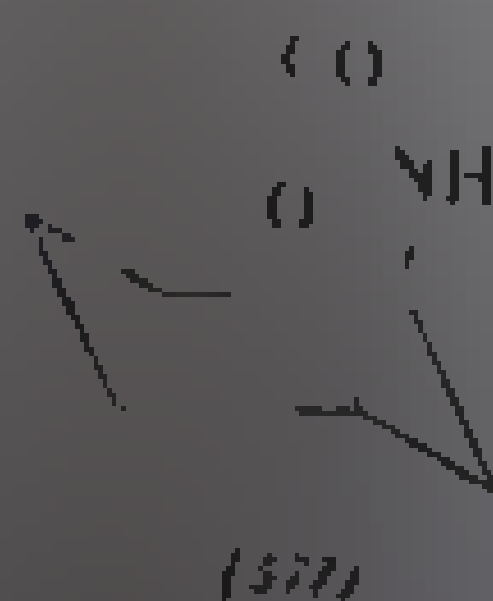
Esteri acidului carbonic conțin o grupă  $\text{NH}_2$  și o grupă  $\text{OR}$  ( $\text{R}$  — radical alifatic, aromatic) legate de grupa  $\text{CO}$ . Conjugarea mai avansată a electronilor azotului decât a oxigenului duce la scăderea ordinului legăturii  $\text{C}=\text{O}$ .

Frecvența  $\nu\text{CO}$  variază cu starea fizică în care s-a efectuat determinarea, la uretanii ciclici, frecvența din inel de cinci atomi este mai înaltă, ca și în cazul celorlalți derivați ciclici ai acidului carbonic (v. Carbonați).

În stare lichidă, N-metil-uretanul (574) absoarbe la  $1703 \text{ cm}^{-1}$  [13], iar în soluție diluată de tetraclorură de carbon, la  $1731 \text{ cm}^{-1}$  [12]. În uretanii ciclici cu inel de cinci atomi, frecvența crește cu aproximativ  $21 \text{ cm}^{-1}$  față de analogii aciclici [13]. Oxazolidona (575) în stare solidă (în  $\text{KBr}$ ) absoarbe la  $1724 \text{ cm}^{-1}$  (după [12], la  $1730 \text{ cm}^{-1}$ ).

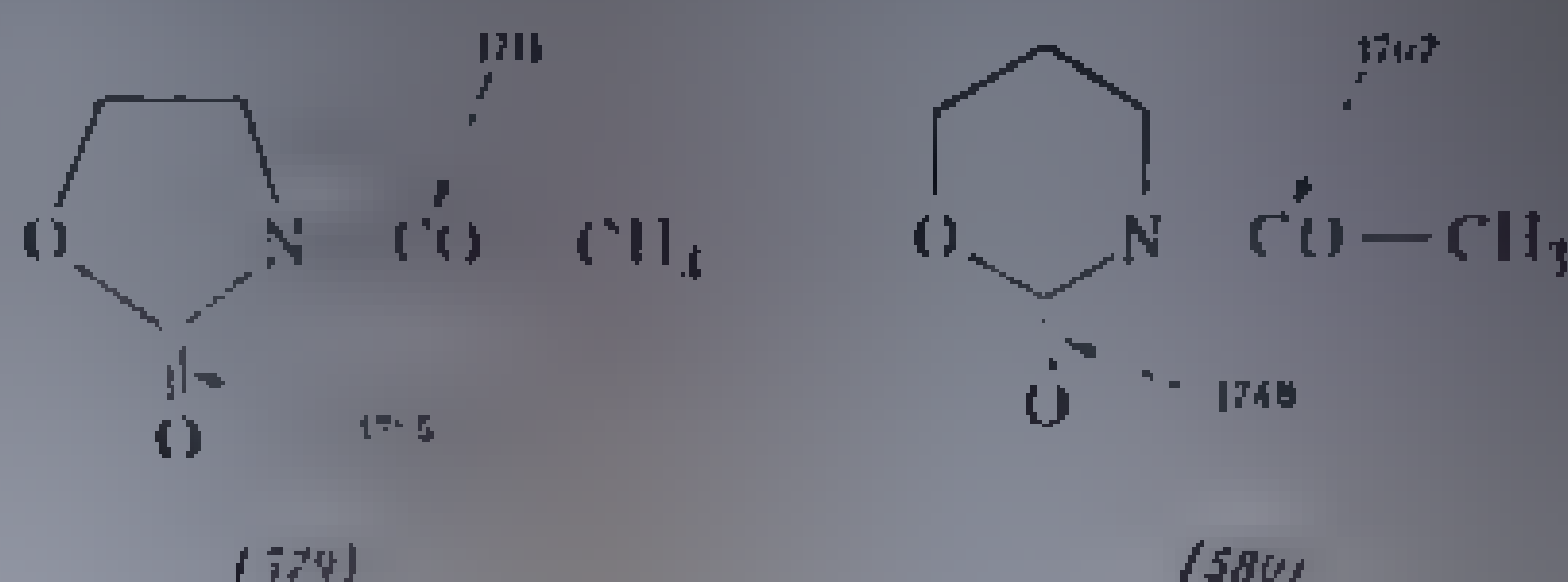


În soluție, banda se deplasează spre frecvențe mai înalte:  $1783 \text{ cm}^{-1}$  în tetraclorură de carbon și  $1760 \text{ cm}^{-1}$  în cloroform. Tetrahidrooxazinona (576) absoarbe la  $1699$  în  $\text{KBr}$  și  $1713 \text{ cm}^{-1}$  în  $\text{CCl}_4$  [12].



În compuşii biciclici (577) (inel de şase și opt atomi) și (578) (două inele de şapte atomi) în tetraclorură de carbon, frecvența este de  $1725$ , respectiv  $1717 \text{ cm}^{-1}$ .

În N-acetil-uretani se disting cele două benzi ale grupelor C=O. Astfel, N-acetil-oxazolidona (579), în stare solidă, absoarbe la 1779 și 1698  $\text{cm}^{-1}$ ; în soluție, frecvențele cresc la 1795  $\text{cm}^{-1}$  și 1711  $\text{cm}^{-1}$ . La N-acetil-tetrahidro-oxazinonă (580), frecvența  $\nu\text{CO}$  din grupa acetil este de 1707  $\text{cm}^{-1}$ , iar cea din restul uretan, 1748  $\text{cm}^{-1}$  [12].



Vibrațiile de valență N—H sînt situate în regiunea caracteristică amidelor. N-metil-uretanul absoarbe la 3469  $\text{cm}^{-1}$  (N—H liber), iar oxazolidona (575), la 3478  $\text{cm}^{-1}$  (N—H liber, în  $\text{CCl}_4$ ) și la 3250  $\text{cm}^{-1}$  (N—H asociat, în  $\text{CCl}_4$ ). În spectrul tetrahidrooxazinonei (576), benzile apar la 3454 și 3246  $\text{cm}^{-1}$ . [12].

## 5. Ureea și derivați substituiți ai ureei

Spectrul ureei [15–17] și al derivaților substituiți [18] prezintă aspecte caracteristice comune amidelor primare, secundare sau terțiare ale acizilor carboxilici. Atribuțiile exacte ale absorbțiilor sînt dificile în multe cazuri, dar benzile au practic aceleași proprietăți ca ale amidelor [18]. În tabela III. 215 se redau frecvențele caracteristice din uree, N-metil-uree și O-metil-uree [19–21].

Tabela III.215

Frecvențe caracteristice ( $\text{cm}^{-1}$ ) în uree și derivați

$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NHCH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH} \end{array}$	
3456		3435f		3450–3465m	
3350f	$\nu\text{NH}$	3330f	$\nu\text{NH}$	3225–3235f	$\nu\text{NH}$
3265		3220f		3170–3180f	
1687m	$\nu\text{CO}$	1618f	$\nu\text{C}-\text{O}$	1650–1654	$\nu\text{C}-\text{N}$
1627f	$\nu\text{CO} + \delta\text{NH}$			1600–1610	$\delta\text{N}-\text{H}$
1600f		1578f	$(\nu\text{CO} + \delta\text{NH})$		
1467f		1420m	$(\text{CN} \text{ și } \text{C}-\text{NH}_2)$	1339–1461m	$(\text{CN} \text{ și } \text{C}-\text{NH}_2)$
1157m	$\angle\text{NH}_2$				
1053s	$\angle\text{NH}_2$				
1000m	$\nu\text{C}-\text{N}$				
790s	$(\text{CO} + \text{NHm})$				

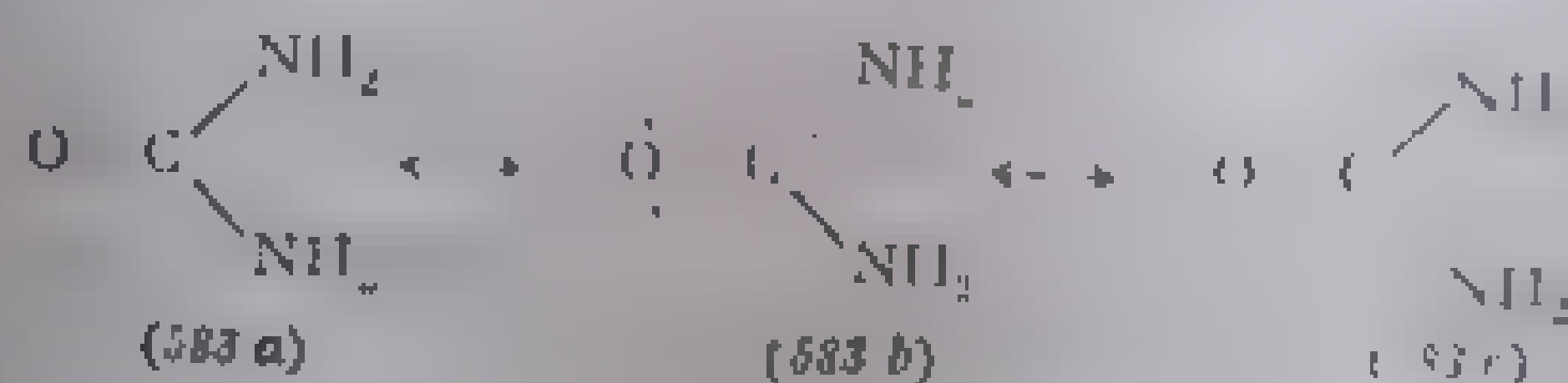
f Umăr

În anionul ureei (581) este favorizată polarizarea legăturii C—O, la fel ca în ionul de carbonat [13]. În cationul (582), protonul poate să fie fixat la

oxigen sau la azot. Spectrul infraroșu, analog cu al celui al guanidului, izoelectronic, pledează pentru o structură de oxoniu [22].

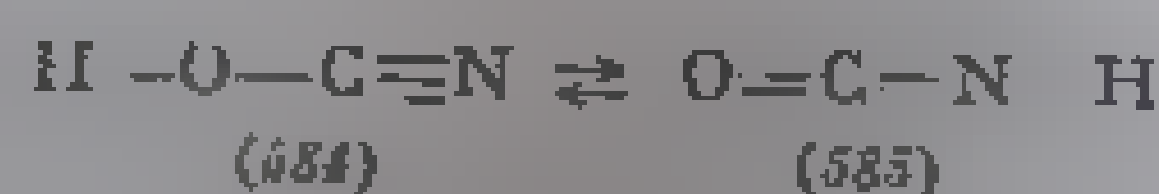


Aducerea ureei cu hidrocarburii, alcholi, derivații de antraceni, cu catene liniare saturate au făcut obiectul unor cercetări de fizică în scopul de a se cunoaște natura legăturilor din aceste compoziții. Înlocuirea carbonului  $\nu_{\text{CO}}$  ( $1687 \text{ cm}^{-1}$ ) spre frecvențe mai joase ( $1649-1657 \text{ cm}^{-1}$ ) înlocuiri de O alchil-izouree sprijină ipoteza contribuției structurilor (583 b, c) [21].



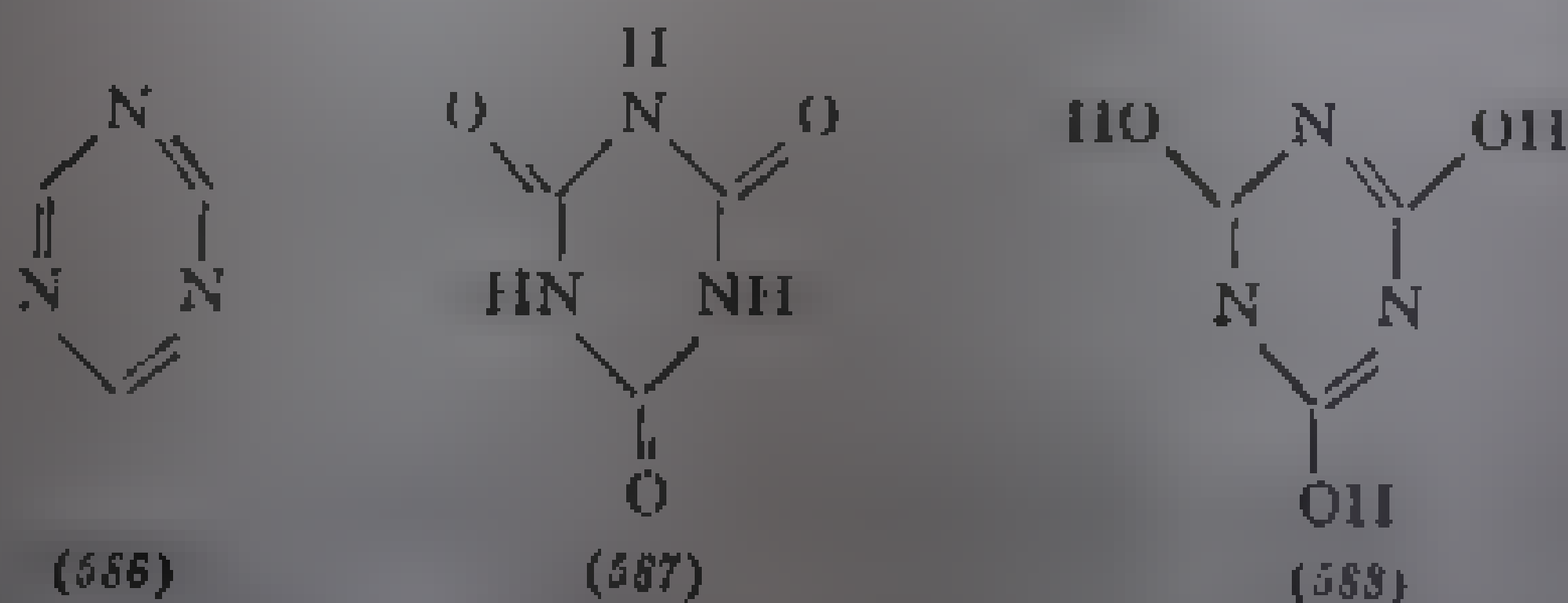
## 6. Derivații acidului cianic și izocianic

Nitrul acidului carbonic, acidul cianic (584) și forma sa tautomeră acidul izocianic (585), nu au fost izolați în stare liberă; se cunosc însă unii derivați ai lor [23].



Acidul cianic și derivații O alchilați, cianații de alchil, izolați sub formă de trimer (acid cianuric, respectiv derivații săi) conțin în molecula sisteme ciclice deosebite.

Esterii și aminele acidului cianuric (melaminele) conțin înelul heterociclic al *sim*-triazinei (586) și prezintă frecvențele caracteristice ale acestui sistem [24].



Pentru acidul cianuric au fost luate în considerație structurile (587) și (588). Spectrul infraroșu conține elemente favorabile structurii (587); grupa  $\text{C}=\text{O}$  amidică absoarbe intens la  $1710 \text{ cm}^{-1}$  cu un umăr la  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvențele  $\nu_{\text{N}-\text{H}}$  sînt de  $3210$  și  $3060 \text{ cm}^{-1}$  [25].

1. *Izocianații*. Izocianații, esterii ai acidului izocianic,  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ , conțin în moleculă un sistem de duble legături cumulate. Frecvențele acestui



sistem sint caracterizate printr-o absorbție foarte intensă la aproximativ  $2270\text{ cm}^{-1}$ , atribuită vibrației asimetrice a grupei  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  [26–30]. Banda poate fi ușor deosebită de cea din nitrili, a cărei intensitate este de circa 100 ori mai slabă. Spre deosebire de ceilalți izocianați, izocianatul de fenil  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , are un dublet la  $2260-2278\text{ cm}^{-1}$  (fig. III.101).

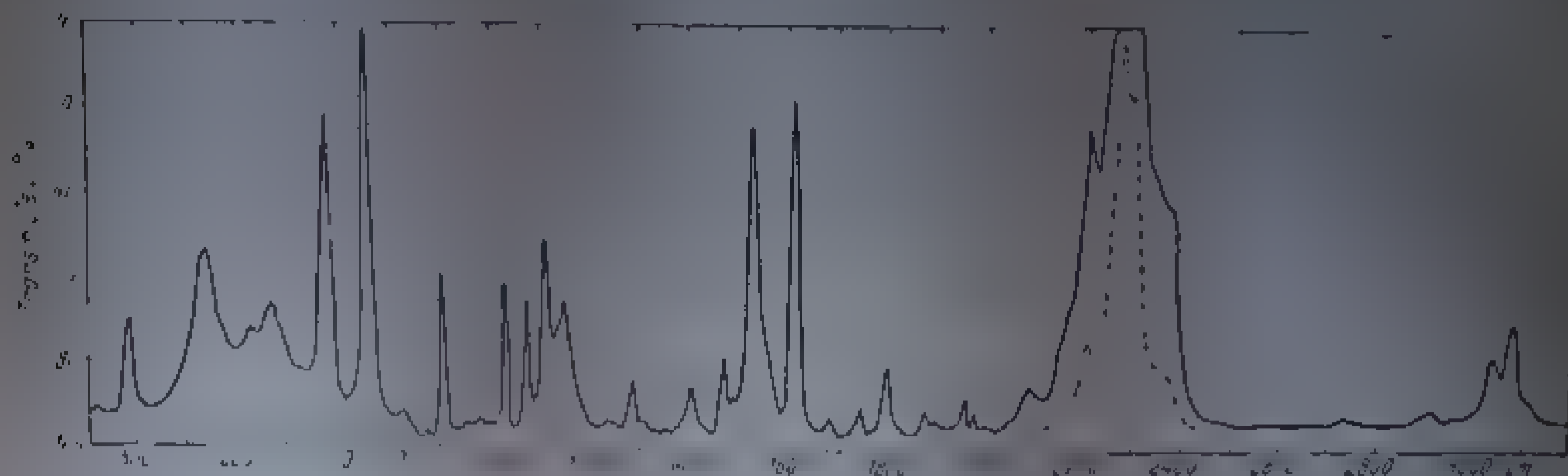


Fig. III. 101. Spectrul infraroșu al izocianatului de fenil.

Poziția benzii este extrem de constantă. Ea nu este influențată de conjugare: atât izocianații de alchil cât și izocianații aromatici absorb în același interval.

În tabela III.216 sint redade frecvențele caracteristice ale unor izocianați.

Banda vibrației simetrice care apare în unii izocianați la  $1350-1370\text{ cm}^{-1}$ , este de intensitate slabă și, prin aceasta, mai puțin caracteristică.

**2. Carbodiimide.** Derivații cianamidei conțin sistemul de duble legături cumulate  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ . În compușii cu R alifatic sau cicloalcanic, vibrația  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  asimetrică absoarbe foarte intens la  $2130-2140\text{ cm}^{-1}$ . Pentru R aromatic, banda apare la  $2115-2145\text{ cm}^{-1}$  [31].

Vibrația simetrică are o frecvență de aproximativ  $1350\text{ cm}^{-1}$  [32].

Tabela III.216

Absorbții caracteristice în izocianați [29]

Izocianatul de	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ $\text{cm}^{-1}$
n-Butil	2273
Izobutil	2273
p-Alil	2272
Ciclohexil	2277
Fenil	2270
p-Clor-fenil	2262
p-Nitro-fenil	2262
o-Tolil	2270
m- și p-Tolil	2278
p-Tolxil-fenil	2270
Benzil	2278

## 7. Derivații acizilor tiocianic și izotiocianic

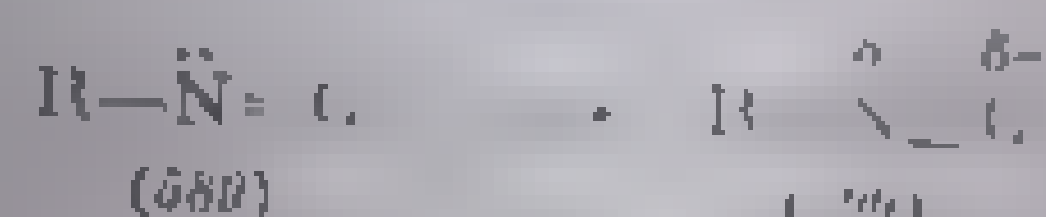
Ca și în cazul acizilor cianici, acidul tiocianic și tautomerul său, acidul izotiocianic ( $\text{H}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$  și  $\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{H}$ ) nu au fost izolați. Se cunosc însă unii derivați ai acestora.

**1. Tiocianații**  $\text{R}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$  absorb intens în regiunea  $2140-2175\text{ cm}^{-1}$ . Tiocianamida alifatică absorb la limita inferioară (circa  $2140\text{ cm}^{-1}$ ), iar cei aromatici, la limita superioară ( $2160-2175\text{ cm}^{-1}$ ) a acestei regiuni [33–35].

2. *Izotiocianații*  $R-N=C=S$  alifatici au o bandă intensă între 1990 și 2140  $\text{cm}^{-1}$ , iar cei aromatici, între 2040 și 2130  $\text{cm}^{-1}$ . Benzile sînt de multe ori scindate sau însoțite de un umăr. Este de asemenea caracteristică o absorbție intensă la 1090  $\text{cm}^{-1}$  pentru izocianații alifatici și la 930  $\text{cm}^{-1}$  pentru cei aromatici.

## 8. Izonitrili

Izonitrilii sau carbidammina conțin în moleculă un grup  $N=C$  în care atomul de azot, caracterul legăturii azot-carbon din grup  $N=C$  corespunde unei legături de rezonanță între formula (589), în care atomul de carbon are un radical n ocupat, și formula (590) cu legătura triplă azot-carbon, rezultată prin ocuparea orbitalului vacant de la carbon de către electronii neparticipanți ai azotului [36]:



Negativarea atomului de carbon din grupa  $N=C$  rezultă din măsurările de dipolmoment, care arată că polul negativ al vectorului se afla la carbon, invers decît grupa  $CN$  din nitrili.

Ordinul legăturii  $N=C$  corespunde unei stări intermediare între cele două structuri extreme. Repartiția este mult deplasată spre forma (590) [37—40].

Natura radicalului  $R$  mărește (efect  $-I$ ) sau micșorează ordinul legăturii  $N=C$  (efect  $+I$ ) prin favorizarea uneia sau a celeilalte structuri limită.

Frecvența grupei  $NC$  se află în regiunea triplei legături între 2100 și 2200  $\text{cm}^{-1}$ , deci corespunzător unei contribuții importante a structurii (590). Datorită polarității grupei, absorbțiile sînt foarte intense.

*Vibrația  $N\equiv C$ .* În spectrul infraroșu izonitrili au o bandă intensă în regiunea triplei legături, și anume între 2123 și 2183  $\text{cm}^{-1}$  [11] (fig. III.105).

Alchil-izonitrilii au frecvențe mai înalte (2140—2183  $\text{cm}^{-1}$ ) [42, 43] (tabela III.217).

Frecvența scade puțin în seria omologă de la derivatul metilic la derivatul butilic, printr-un efect de masă [13].

Izonitrilii aromatici absorb la frecvențe puțin mai joase datorită unui efect slab de conjugare. Frecvența benzil-fenil-izonitrilului este de 2123  $\text{cm}^{-1}$  cu 28  $\text{cm}^{-1}$  mai joasă decît a butil-izonitrilului (2151  $\text{cm}^{-1}$ ) din seria alifatică.

Substituenții din poziția *para* a inelului benzenic au efect neglijabil asupra frecvenței  $NC$  [14]. În dizolvanți nepolari, inerti, vibrația  $\nu_{NC}$  rămîne de asemenea practic neinfluențată (tabela III.218) [41].

Datorită polarității accentuate a grupei, intensitatea absorbției  $\nu_{NC}$  este aproximativ dublă față de absorbția  $\nu_{CN}$ ; aceasta permite deosebirea nitrililor de izonitrili.

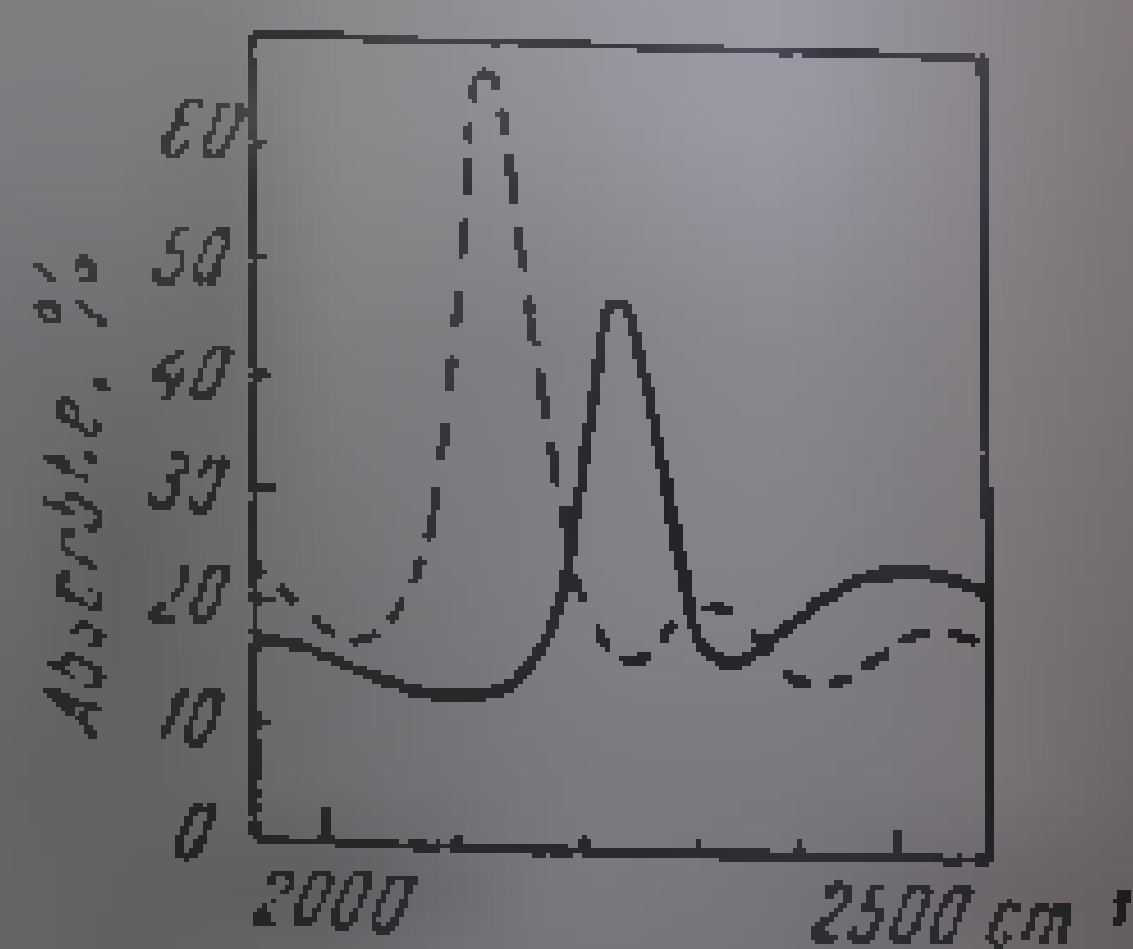


Fig. III. 105. Regiunea 2000—2600  $\text{cm}^{-1}$  a vibrației  $\nu_{CN}$ . Linia continuă — nitril; linia întreruptă — izonitril.

Capacitatea de acceptori de protoni a izonitrililor la formarea de legături de hidrogen a fost intens studiată în infraroșu; acceptorul de protoni este atomul de carbon și nu cel de azot. Aceasta confirmă contribuția structurii (590), izonitrilice, în care atomul de carbon are polaritate negativă [45, 46].

Carbonul puternic bazic din  $C_6H_5-CH_2-NC$  formează legături de hidrogen și cu alți donori, cum este fenil-acetilenul: frecvența  $\nu_{CH}$  acetilenică scade cu  $30\text{ cm}^{-1}$  în soluție de benzil-izonitril. În fenil-acetilenă + izonitril, dizolvate în tetraclozură de carbon, banda  $\nu_{CH}$  acetilenică ( $3311\text{ cm}^{-1}$  în fenil-acetilenă) apare cu  $30\text{ cm}^{-1}$  mai jos sub formă de umăr al benzii  $\nu_{NC}$ ; aceasta arată existența unui amestec în care se găsește legături C-H asociate.

Tabela III.217  
Frecvențe  $\nu_{N\equiv C}$  din izonitrili [43]

Izonitrilul	$\nu_{N\equiv C}$ , $\text{cm}^{-1}$
$CH_3-NC$	2183
$C_2H_5-NC$	2160
$C_3H_7-NC$	2151
$C_4H_9-NC$	2151
$C_6H_5-NC$	2125

Este de remarcă înșă că o deplasare de frecvență mai mare în izonitrili nu înseamnă neapărat o legătură de hidrogen mai strinsă, ca în cazul compușilor hidroxicili [45, 47].

Tabela III.218

Frecvențe  $\nu_{NC}$  ale izonitrililor în diferiți dizolvanți

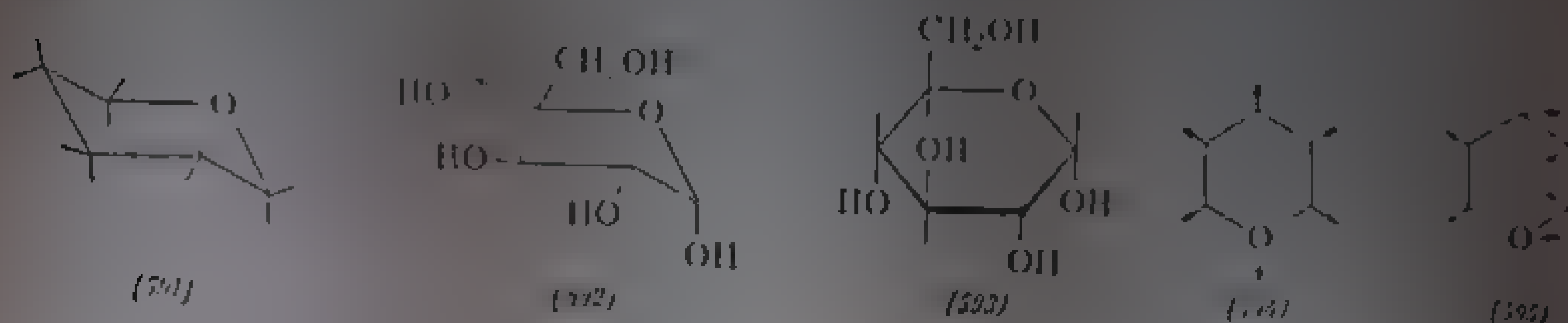
Compusul	$CHCl_3$	$CCl_4$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$CS_2$
$C_6H_5-NC$	2136	2133	2131	2130
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-NC$	2136	2131	2132	2129
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-NC$	2136	2133	2132	2129
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-NC$	2110	2128	2126	2124
$CH_3-NC$	2112	2169	2168	

#### REFERINȚE

1. S. Patai, *Chem. Rev.*, **41**, 1 (1958); *Chemie Organica*, Vol. I, ed. 6, București, Editura didactică și științifică, 1966, p. 2.
2. W. L. P. B. J. J. Jones, E. A., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1919, p. 502.
3. N. L. Jones, A. H. Burke, T. G. Woltz, P. J. H. Jones, E. A., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 595.
4. Jones, E. N., Sandorfy, G., *The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Organic Structure*, in A. Weissberger, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, New York, Interscience, p. 457.
5. G. Sandorfy, *ibid.*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Londra, Methuen & Co., 1957, p. 12.
6. K. L. Jones, P. J. H. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 1377.
7. H. L. Jones, E. A., Jones, E. A., Kynaston, W., *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 618.
8. Jones, E. A., *Spectrochim. Acta*, **16**, 1960, p. 1488.
9. B. L. Jones, *ibid.*, **16**, 1960, p. 149.
10. Jones, E. A., H. W. Lockington, P., *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 60.
11. Jones, E. N., Sandorfy, G., *ibid.* [4], p. 454; Bellamy, L. J., *ibid.*, p. 129.
12. Hill, H. K., Zbinden, R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1958, p. 6128.
13. Mecke, R., Mecke, R., L. L. Ringhaus, A., *Chem. Ber.*, **90**, 1957, p. 979.



Spectrul tetrahidropiranului [2, 3 a] a fost interpretat prin analogie cu forma saun a ciclohexanului. S-a atribuit vibrației simetrice (de pulsație) a inelului (594) o frecvență de  $813\text{ cm}^{-1}$ , iar vibrației de deformare a inelului (595), frecvența de  $875\text{ cm}^{-1}$ .



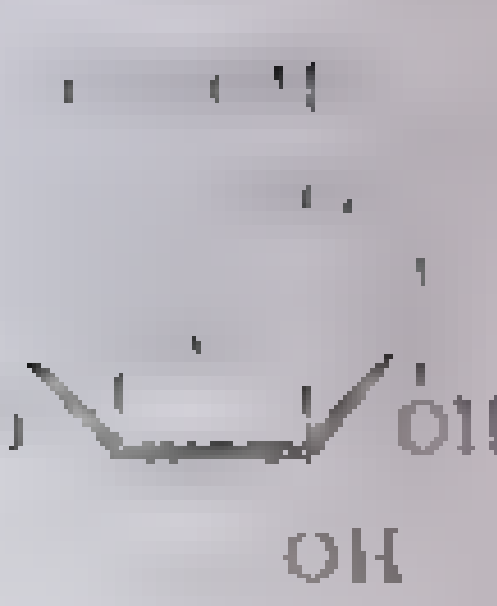
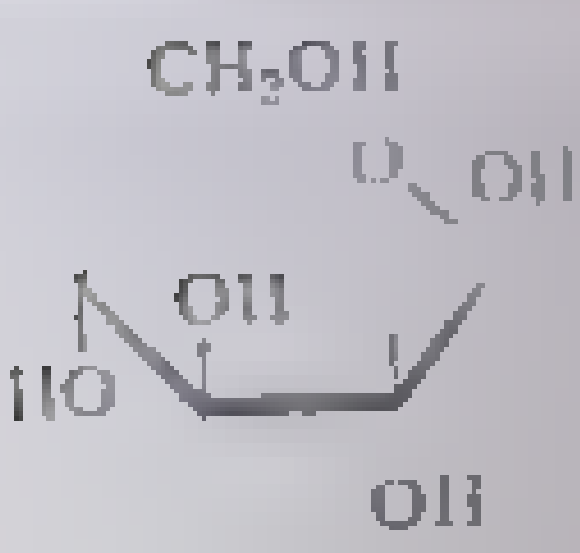
Pentru caracterizarea hidraților de carbon se folosesc benzile din regiunea  $730-960\text{ cm}^{-1}$ , corelate cu vibrațiile de inel ale tetrahidropiranului și cu vibrațiile de deformare C—H din legăturile semiacetalice [3 a]. În regiunile de frecvență mai înaltă au loc vibrații C—O, C—C, C—H, care complică mult interpretarea spectrelor.

a. **D-Glucopiranoza.** D-Glucopiranoza și derivații săi au fost primele zaharuri studiate detaliat [1, 3, 6]. Relațiile stabilite la această monozaharidă se aplică și la hexopiranoze (galactoză, manoză etc.) sau pentopiranoze. Deoarece spectrele infraroșii ale enantiomerilor nu diferă între ele, rezultatele obținute în seria D se aplică și la seria L.

În spectrul D-glucopiranozei, cele trei moduri de vibrație caracteristice menționate au frecvențele redată în tabela III.219.

Tabela III.219

Frecvențe caracteristice în  $\alpha$  și  $\beta$ -D-glucopiranoză

	Banda tip 1 $\text{cm}^{-1}$	Banda tip 2 $\text{cm}^{-1}$		Banda tip 3 $\text{cm}^{-1}$
		a	b	
	$917 \pm 13$	$844 \pm 8$		$766 \pm 10$
$\alpha$ -D-glucopiranoză	$920 \pm 5$		$891 \pm 7$	$771 \pm 9$
				
$\beta$ -D-glucopiranoză				

**B a n d a t i p 1** ( $917\text{ cm}^{-1}$ ) a fost atribuită vibrației de inel [7] cores-  
punzând deformației asimetrice a inelului tetrahidropiranic de la  $840\text{ cm}^{-1}$   
(595) [2].

**B a n d a t i p 3**, care apare la  $766\text{ cm}^{-1}$  în anomerii  $\alpha$ , și la  $774\text{ cm}^{-1}$   
în anomerii  $\beta$  ai zaharurilor, corespunde benzii de la  $813\text{ cm}^{-1}$  a alcoolului  
piranolic, atribuită vibrației simetrice de inel (594).

Frecvența benzilor tip 1 și 3 este caracteristică tipului de legătură  $\alpha$ -glico-  
zidică dintre resturile de monozaharide [1]. Se observă că la  $917\text{ cm}^{-1}$  există  
legături în oligo- și polizaharide, la  $930\text{ cm}^{-1}$  la  $930\text{ cm}^{-1}$  și la  $917\text{ cm}^{-1}$  frecvențele  
caracteristice din zaharurile cu inel piranozic.

Frecvențe și atribuții în zaharuri cu inel piranozic [25, 26]

Frecvența, $\text{cm}^{-1}$	Atribuția
$917 \pm 13$	Vibrație asim de inel
$970 \pm 14$	Vibrație sim de inel (pulsatie)
$844 \pm 8$	Deformație C-H glicozidic (anomer $\alpha$ )
$891 \pm 7$	Deformație C-H glicozidic (anomer $\beta$ )
$880 \pm 8$	Deformație C-H coatorial neglicozidic
$867 \pm 2$	Deformație a grupului OH
$967 \pm 4$	Deformație $\text{CH}_2$ terminal

La trecerea de la dizaharide la oligo- și polizaharide ca legături  $\alpha$ -glico-  
zidice 1,1 se observă o modificare neplăcută de frecvență la ambele tipuri de  
benzi (tabela III.221).

Astfel, frecvența benzii tip 1 crește de la  $907$  (dizaharide) la  $930\text{ cm}^{-1}$   
(polizaharide), iar frecvența benzii 3 scade de la  $778$  (dizaharide) la  $758\text{ cm}^{-1}$   
(polizaharide) [3]. În polizaharida Nigeran, formată din resturi de  $\alpha$ -D-glucoză  
unite prin legături alternate 1,3 și 1,4, frecvența absorbției este de  $793 \pm 2\text{ cm}^{-1}$   
(tip 3). Dextranul cu resturi de  $\alpha$ -D-glucoză, legate în pozițiile 1,6 are absorbția  
constantă la  $917 \pm 2$  și  $768 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ ; constanța frecvenței se datorește și fap-  
tul că la legătura glicozidică nu participă un hidroxil direct legat de inelul  
piranozic.

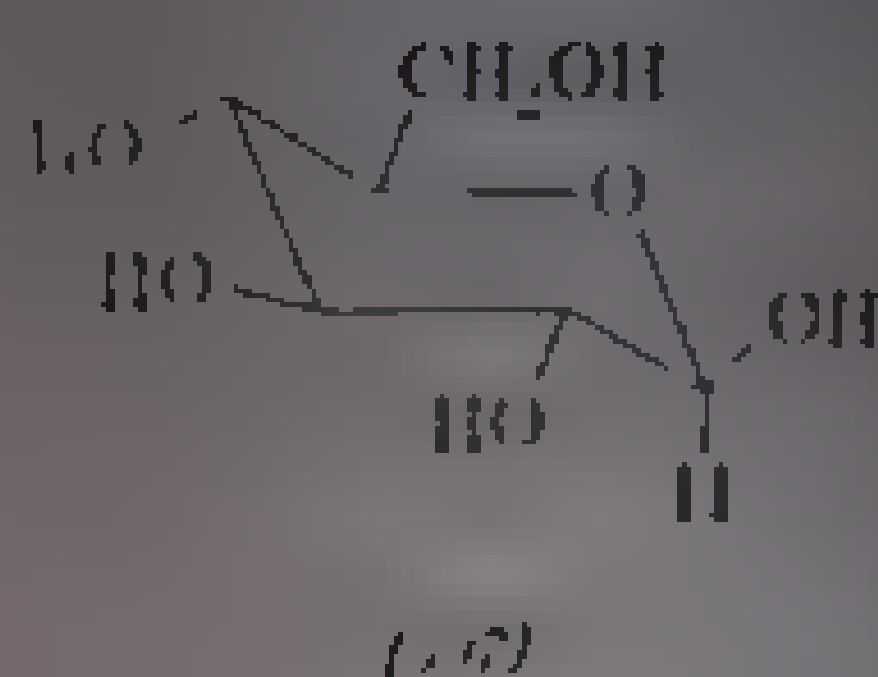
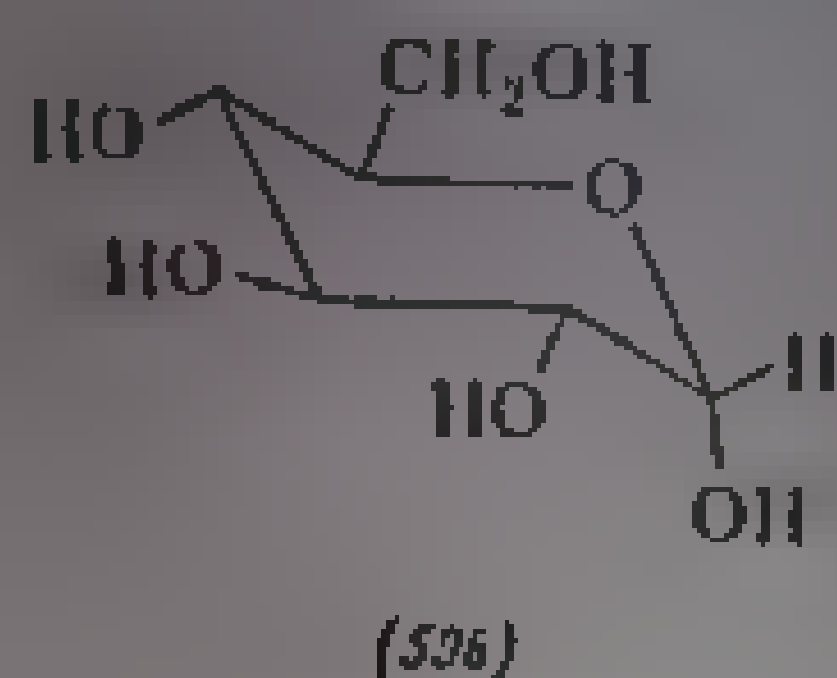
Tabela III.221

Polizaharide cu legături $\alpha$ -glicozidice				
Legătura	Polizaharida	Tip 1	Tip 2	Tip 3
$\alpha$ -1,4	Amidon	$930 \pm 1$	$844 \pm 8$	$758 \pm 2$
$\alpha$ -1,6	Dextran	$917 \pm 2$	$844 \pm 8$	$768 \pm 1$
$\alpha$ -1,3	Nigeran		$844 \pm 8$	$793 \pm 2$

**B a n d a t i p 2** se atribuie vibrației de deformație a legăturii C-H de  
la atomul de carbon glicozidic (poziția 1). La această bandă diferențele între  
spectrele monozaharidelor și ale polizaharidelor sînt mici. Absorbția caracteri-  
stică anomerii  $\alpha$  și  $\beta$  care pot fi deosebiți, după cum se încadrează în tipul  
2a sau 2b (tabela III.219). La D-glucopiranoză, anomerul  $\alpha$  are frecvența de  
 $844\text{ cm}^{-1}$ , iar anomerul  $\beta$ , de  $891\text{ cm}^{-1}$ . Cei doi anomeri se deosebesc prin con-



figurația hidroxilului glicozidic și de aceea și prin configurația hidrogenului legat de atomul de carbon respectiv. În forma scaun a anomerului  $\alpha$ , al D-glucopiranozei acest atom de hidrogen este ecuatorial (596) și hidroxilul glicozidic se află în poziția axială. În anomerul  $\beta$ , hidrogenul este axial, iar hidroxilul glicozidic ecuatorial (597).



În anomerii  $\beta$ , atomul H axial din poziția 1 este apropiat în spațiu de atomul H axial din poziția 5; între cei doi atomi intervin forțe van der Waals apreciabile (interacțiunilor 1,3 în inel de șase atomi) care duc la mărirea frecvenței C—H din  $\beta$ -D-glucopiranoză. Același fenomen apare și în  $\beta$ -D-galactopiranoză și  $\beta$ -D-manopiranoză [1]. S-a remarcat însă în  $\alpha$ - și  $\beta$ -D-talopiranoză că fiecare anomer conține atât benzile tip 2 ale formei  $\alpha$  cât și cele ale formei  $\beta$  ceea ce s-a atribuit prezenței a doi izomeri conformaționali la ambele forme [8]. Deoarece și unele benzi tip 1 sînt deplasate în regiunea benzii tip 2b, caracterizarea conformației anomerilor numai pe baza acestor absorbții nu este precisă.

Derivații D-galactopiranozei și D-manopiranozei au o a treia absorbție la  $875\text{ cm}^{-1}$ . Aceste monozaharide se deosebesc de glucoză prin configurația atomilor  $C_4$ , respectiv  $C_5$ , prin urmare, la anomerii  $\alpha$  apare o legătură C—H ecuatorială în plus [5]. Se atribuie acestei legături C—H ecuatoriale frecvența de  $875\text{ cm}^{-1}$ . (În mozitol grupul CH ecuatoriale au frecvențe sub  $875\text{ cm}^{-1}$ , iar cele axiale, peste  $890\text{ cm}^{-1}$  [9]).

b. Desoxi-zaharuri. Grupul  $\text{CH}_2$  din inelul piranozei produce o absorbție la  $800\text{ cm}^{-1}$  [9]. Această absorbție apare și în 4,6-O-benziliden-derivații- $\alpha$ -D-glucopiranozei la  $877\text{ cm}^{-1}$ , ea este atribuită grupei  $\text{CH}_2$  de la  $C_6$ , legată de restul benzilidenei. În mozitol și quercitol, frecvența este de  $853\text{ cm}^{-1}$  [9], corespunzător valoarea  $850\text{ cm}^{-1}$  din tetrahidropiran [2].

c. Zaharuri cu inel furanoze. Atribuțiile acestor compuși sînt mai puțin precise [10]. Se atribuie vibrației de inel frecvența de  $921 \pm 13\text{ cm}^{-1}$ , iar de la  $1000$  la  $1100\text{ cm}^{-1}$  se cunosc de  $109 \pm 17\text{ cm}^{-1}$ . Atomii de hidrogen fiind echivalenți, nu se fac diferențieri între anomerii  $\alpha$  și  $\beta$ .

d. Celuloza și derivații săi. Celuloza și celulozele modificate prin procese chimice sînt foarte bine studiate prin spectroscopia în infraroșu [3,11—16]. În cele ce urmează se vor trata în linii largi numai câteva aspecte.

În primul rînd trebuie să se menționeze că în acest domeniu determinările se referă la starea solidă (KBr, suspensia în ulei de parafină). Frecvențele cele mai utile pentru studiul structurii și al modificărilor acestor polizaharide sînt ale grupului OH. În celulozele native, principalele frecvențe utilizate în analiza lor sînt redată în tabela III.222 [3,11—13].

Din studiul legăturii de hidrogen din materialul celuloze se pot trage concluzii în ce privește cristalinitatea probei, modurile cu care se produce în tratarea în diferiți agenți chimici și fizici, polimerism etc. [3, 13]. În bumbacul brut, absorbția  $\nu\text{OH}$  aserit are frecvența de  $3350\text{ cm}^{-1}$ , iar în linters frecvența este de  $3330\text{ cm}^{-1}$ . În bumbacul modificat chimic, absorbția  $\nu\text{OH}$  apare la frecvențe mai înalte: în metil-celuloză preparată din linters, absorbția apare la  $3401\text{ cm}^{-1}$ , iar în etil-celuloză de aceeași proveniență, la  $3425\text{ cm}^{-1}$ . Acetatul de celuloză are frecvența și mai mare, și anume de  $3197\text{--}3509\text{ cm}^{-1}$ , iar carboximetil-celuloza, de la circa  $3378\text{ cm}^{-1}$ . Celuloza regenerată din acetat are frecvența mai joasă ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) față de circa  $3490\text{ cm}^{-1}$  în celuloza parțial acetalată. Valorile menționate au caracter comparativ; se trage, însă, concluzia că reacțiile au loc în regiunea amorfă.

Prin deuterare s-a demonstrat că în regiunea de cristalinitate avansată are loc un schimb foarte mic de la OH la OD. Pe baza intensității benzii OH se poate determina proporția de OH schimbat; se deuterază ușor porțiunile amorfe. Pe această cale se poate determina precis gradul de cristalinitate [14].

Prin studiul cu radiații infraroșii polarizate se poate urmări orientarea catenelor de macromolecule în fibrele orientate [15]. Banda de deformare  $\text{CH}_2$  de la  $1437\text{ cm}^{-1}$  se intensifică pe măsură ce cristalinitatea crește; ea dispare la sfărîmarea. Ca o măsură a cristalinității s-a propus și raportul benzilor  $1449/909\text{ cm}^{-1}$  [12].

Din studiul spectrelor infraroșii rezultă că prin oxidare grupele  $\text{CH}_2\text{OH}$  se transformă în grupe  $\text{COOH}$ . În spectru apar benzi la circa  $1750\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOH}$ ). Oxidarea în anumite condiții duce la grupe  $\text{CHO}$  și  $\text{C}=\text{O}$ , care apar însă hidratate; ele se pot determina prin absorbția de la  $1721\text{ cm}^{-1}$  [12].

Prin transformarea celulozei în esteri sau eteri apar absorbții noi ale derivatului funcțional nou format și dispar parțial sau total frecvențele OH [13, 16]. Prin identificarea și studiul intensității acestor noi benzi se poate urmări procesul de modificare al materialului [13].

Tabela III

Frecvențe caracteristice în celuloză [13]

Frecvența $\text{cm}^{-1}$	Tipul vibrației
3350	$\nu\text{OH}$ aserit
3300	$\nu\text{OH}$ aserit
3200	$\nu\text{OH}$ aserit
3100	$\nu\text{OH}$ aserit
3000	$\nu\text{OH}$ aserit
2900	$\nu\text{OH}$ aserit
1700	$\nu\text{OH}$ aserit
1600	$\nu\text{OH}$ aserit
1500	$\nu\text{OH}$ aserit
1400	$\nu\text{OH}$ aserit
1300	$\nu\text{OH}$ aserit
1200	$\nu\text{OH}$ aserit
1100	$\nu\text{OH}$ aserit
1000	$\nu\text{OH}$ aserit
900	$\nu\text{OH}$ aserit
800	$\nu\text{OH}$ aserit
700	$\nu\text{OH}$ aserit
600	$\nu\text{OH}$ aserit
500	$\nu\text{OH}$ aserit
400	$\nu\text{OH}$ aserit
300	$\nu\text{OH}$ aserit
200	$\nu\text{OH}$ aserit
100	$\nu\text{OH}$ aserit
50	$\nu\text{OH}$ aserit

## BIBLIOGRAFIE

1. Brook Necty, W., *Infrared Spectra of Carbohydrates*, în: *Advances in Carbohydrate Chemistry*, New York, Academic Press Inc., 1957, p. 13.
2. Burckel, S. C., Badger, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 4347.
3. Simionescu, Cr., Rozbarn, G. B., Bulacovskii, V. Al. Hlea simpozion de chimie și tehnologie a celulozei și hârtiei, Iași, 1963. În: *Celuloză și hârtie*, **14**, 1965, p. 319.

- 3 a. Woetter, H., Tschamler, H., Monatsh. Chem., 84, 1953, p. 134.
4. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stacey, M., Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., 1954, p. 171.
5. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stacey, M., Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., 1954, p. 3468.
6. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stacey, M., Whiffen, D. H., Chemistry and Industry 1953, p. 196.
7. Backer, S. A., Bourne, E. J., Wergel, H., Whiffen, D. H., Chemistry and Industry, 1956, p. 318.
8. Isbell, H. S., Stewart, J. E., Frush, H. L., Meyer, J. D., Smith, L. A., J. Research Natl. Bur. Standards, 57, 1956, p. 179; citat după [1] p. 20.
9. Backer, S. A., Bourne, E. J., Stephens, R., Whiffen, D. H., J. Chem. Soc., 1954, p. 1211.
10. Backer, S. A., Stephens, R., J. Chem. Soc., 1954, p. 1550.
11. O'Connor, R. T., Du Pré, E. F., Mitcham, D., Textile Res. J., 28, 1958, p. 382.
12. O'Connor, R. T., Du Pré, E. F., McCall, E. R., Textile Res. J., 28, 1958, p. 542.
13. O'Connor, R. T., Cellulose and Fabrics. În Clark, G. L., The Encyclopedia of Spectroscopy, New York, Reinhold Publ. Co., 1960, p. 392 lit. citată.
14. Mann, J., Marrinan, H. J., Trans. Faraday Soc., 52, 1956, p. 481.
15. Tsuboi, M., J. Polym. Sci., 25, 1957, p. 159.
16. Hurtubise, F., Application of IR to Cellulose Chemistry, Canad. Textile J., 76, 1959, p. 53.

## CAPITOLUL 11

### AMINO-ACIZI, PEPTIDE ȘI PROTEINE

#### A. AMINO-ACIZI

În stare cristalină și în soluție, la punctul izoelectric, amino-acizii (598) se găsesc sub forma de anioni (599) rezultați prin neutralizarea reciprocă a celor două grupe (bazică și acidă) din moleculă:



Deoarece amino-acizii sunt electroliti, amino-acizii se comportă în soluție ca electrolitii. În soluții bazice, ei acizi, prezentându-se, în primul caz, sub formă de cationi (600), iar în al doilea caz, sub formă de anioni (601). În soluție apoasă, totuși, amino-acizii există sub formele (599), (600) și (601), datorită echilibrului protolitic stabilite cu apa. Concentrația moleculelor neutre (598) este atât de mică, în astfel de sisteme, încât acestea sînt practic nedetectabile [1].

Din cauza structurii și comportării amino-acizilor în soluție, spectrele infraroșii acestor compuși prezintă un aspect mai complicat, riguros dependent de condițiile experimentale.

Insolubilitatea amino-acizilor în dizolvanții uzuali ai spectroscopiei infraroșii și a limitat mult timp determinările la tehnica suspensiei în ulei de

parafină (nujoi) sau a pastilării în bromură de potasiu. Perfecția metodei de lucru cu soluții apoase a permis studiul mai aprofundat al acestei clase de compuși.

Studiul amino-acizilor este strâns legat de cercetările din domeniul proteinelor. De aceea, amino-acizii care au făcut obiectul studiilor în infraroșu sînt în cele mai multe cazuri amino-acizii naturali obținuți la hidroliza proteinelor. Trăsătura caracteristică a acestor compuși constă, în primul rînd, în prezența grupei  $\text{NH}_2$  în poziția  $\alpha$  față de grupa carboxil ( $\text{COOH}$ ).



(600)

Natura diferentă a radicalului R din amino-acizii naturali imprimă un caracter special fiecareia dintre cele două grupe binecunoscute [1, 2]; acest caracter poate fi pus în evidență examinîndu-se spectrele în infraroșu și în funcție de absorbțiile acestor compuși. În cel de-al doilea rînd, cele două grupe funcționale se comportă, în diferite condiții de studiu, în soluție solidă sau în soluție apoasă. În punctul izoelectric, soluția (599) este caracterizată de absorbțiile grupelor  $\text{NH}_3^+$  și  $\text{COO}^-$ ; în medii bazice sau în săruri solubile în apă (structura (601)), alături de benzile ionului  $\text{COO}^-$  apar și cele corespunzătoare grupei  $\text{NH}_2$  (prezentă și în diamino-acizi); clorhidrații amino-acizilor (600) sînt caracterizați de absorbțiile grupelor  $\text{NH}_3^+$  și  $\text{COOH}$ . Acestea din urmă suferă mici deplasări datorită vecinătății grupei polare  $\text{NH}_3^+$ . Absorbțiile grupei  $\text{COOH}$  (dimer) apar și la amino-acizii dicarboxilici.

a. **Vibrațiile grupei  $\text{NH}_3^+$ .** Prin analogie cu grupa  $\text{CH}_3$  se atribuie grupei  $\text{NH}_3^+$  o vibrație de valență asimetrică și o vibrație de valență simetrică, similare celor din clorhidrații aminelor primare.

Conform celor arătate, amino-acizii amfionici prezintă benzi de absorbție în regiunea vibrației de valență N-H a grupei amino de la  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Ei prezintă o bandă lată între  $3030$  și  $3130 \text{ cm}^{-1}$ , atribuită vibrației de valență asimetrică a grupei  $\text{NH}_3^+$ . Absorbția vibrației simetrice este slabă și apare între  $2000$  și  $3000 \text{ cm}^{-1}$  [2-6]; ea nu a fost identificată la toți amino-acizii. În majoritatea cazurilor, benzile apar la  $2080-2110 \text{ cm}^{-1}$  și la  $2530-2760 \text{ cm}^{-1}$  [6]. Absorbțiile sînt riguros dependente de structura amino-acidului; de exemplu, acidul asparagic prezintă două benzi, și anume la  $1905$  și  $2062 \text{ cm}^{-1}$ ; lisina absoarbe la  $2083$ , iar serina, la  $2033 \text{ cm}^{-1}$  [2].

Clorhidrații amino-acizilor care conțin grupa  $\text{NH}_3^+$  absorb între  $3019$  și  $3115 \text{ cm}^{-1}$ . Trebuie să se remarce că pe banda largă din această regiune apar și alte maxime, în funcție de structura amino acidului. Lipsa unei regularități a maximelor se datorește și asociațiilor dintre moleculele de amino-acid (în stare solidă) care provoacă deplasări mari spre regiunea de frecvență joasă făcînd dificilă diferențierea absorbțiilor  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$  și  $\nu\text{CH}$ .



am sint OH și C=O. Efectul  $\gamma$  al atomului de azot cuaternar se manifestă și în aminoacizii N-substituiți, de exemplu, în clorhidratul sarcosinei  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+-\text{CH}_2\text{COOH}$ , absorbția  $\nu\text{C}=\text{O}$  are loc la  $1757\text{ cm}^{-1}$ , în N-fenil-glicocol și prolină, la  $1730\text{ cm}^{-1}$ , în diclorhidratul ornitinei, la  $1739\text{ cm}^{-1}$ , și în clorhidratul histidinei, la  $1706\text{ cm}^{-1}$ .

d. **Vibrația grupei  $\text{NH}_2$ .** În sărurile amino-acizilor, în afară de benzile grupei  $\text{COO}^-$  apă și benzile grupei  $\text{NH}_2$ , apar două benzi caracteristice, benzi înalte datorate grupei  $\text{NH}_2$  de la  $3030-3400\text{ cm}^{-1}$  datorate  $\delta\text{NH}_2$  în ornitină și în lisină apar benzi la  $1715\text{ cm}^{-1}$ , datorate  $\nu\text{NH}_2$ , și  $\delta\text{NH}_2$  se află în poziții învecinate cu cele datorate  $\nu\text{NH}_2$ , și datorate  $\delta\text{NH}_2$  datorate adunilor, între cele două grupe se adăugă o bandă caracteristică frecvențele de  $1546$  și  $1477\text{ cm}^{-1}$  datorate  $\nu\text{NH}_2$  și  $\delta\text{NH}_2$ , diferența între cele două este mai slabă și cel datorat  $\nu\text{NH}_2$  este mai slab și la  $1499\text{ cm}^{-1}$ . Histidina prezintă un fenomen special datorat la  $1402\text{ cm}^{-1}$  datorat  $\nu\text{NH}_2$ , iar cea de la  $1499\text{ cm}^{-1}$ , foarte slabă.

e. **Vibrațiile grupei OH.** Grupa OH din aminoacizi participă la legături de hidrogen și provoacă deplasarea benzilor de frecvențe mai joase (între  $3100$  și  $3500\text{ cm}^{-1}$ ). În general, hidroxilul nu are o bandă în regiunea  $3300\text{ cm}^{-1}$  [2].

f. **Vibrațiile radicalului R.** În aminoacizii naturali, radicalul R de care este fixat restul  $-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$  produce unele absorbții care pot servi la identificarea termenilor individuali. De exemplu, amino-acizii monocarboxilici care conțin o catenă alchil sau izoalchil prezintă absorbțiile grupelor  $\text{CH}_3$  la  $1370$  și  $1450\text{ cm}^{-1}$  și  $\text{CH}_2$  la  $1330\text{ cm}^{-1}$  [14, 15]. Fac excepție glicerolul la care bineînțeles nu apare banda de la  $1370\text{ cm}^{-1}$ , și alanina, care nu absoarbe la  $1330\text{ cm}^{-1}$ . În fenil alanină și tirosină apare banda caracteristică a grupei fenil la  $1613\text{ cm}^{-1}$ . Triptofanul, ca mel indolic, se deosebește de ceilalți reprezentanți printr-o absorbție intensă la  $1672\text{ cm}^{-1}$ . Spectrele de cisteină și cistină sint foarte asemănătoare între  $1600$  și  $3330\text{ cm}^{-1}$ ; sub  $1600\text{ cm}^{-1}$  apar unele diferențe caracteristice [2].

g. **Izomeri optici (Enantimerii).** Amino-acizii racemici și formele optice active au spectre identice în soluție. În stare solidă apar însă unele diferențe între formele racemice și enantimeri [16]; diferențe asemănătoare s-au observat și la derivații amino-acizilor [17, 18]. Între spectrul L-alaninei și al D, L-alaninei există diferențe mici în regiunile  $2985$ ,  $1510$  și  $1030\text{ cm}^{-1}$  [10, 16]. Prin raze X s-a stabilit că acești doi corapuzi au rețea cristalină asemănătoare.

Diferențe caracteristice apar între spectrele D, L-serinei racemice și L-serinei optice active, astfel încât spectrele infraroșii sint suficiente pentru identificarea lor [3]:

	$\nu\text{OH}$	$\nu\text{NH}_2^+$	$\nu\text{COO}^- \delta\text{NH}_2^+$
L-serina	3481	3077	1600 (largă)
D, L-serina	3630-3125		1670, 1642, 1499

Aceste diferențe au fost atribuite modului diferit de asociere în cele două substanțe. Se admite că în compusul racemic există legături de hidrogen



mai puternice, prin care grupa hidroxil este legată atât de ionul  $\text{COO}^-$  cât și de grupa  $\text{NH}_3^+$ ; de aceea în spectru nu apar vibrațiile obișnuite ale grupelor OH sau  $\text{NH}_3$ . În L-serină și în enantiomerul ei D-serina, grupa OH nu este, sau este foarte puțin, implicată în asociere; așa se explică apariția benzii  $\nu\text{OH}$  în spectrul acestor compuși la circa  $3480\text{ cm}^{-1}$ . Aceste observații au fost confirmate și de baza spectrului de raze X [19]. Comportarea similară au și alți amino-acizi sau peptide [2, 10, 20]. Diastereoizomerii au, spre deosebire de enantiomeri, spectre diferite și pot fi distinși pe această cale [2].

**h. Săruri complexe ale amino-acizilor.** Sărurile complexe ale amino-acizilor cu metale tranziționale ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  etc.) au făcut obiectul multor studii în infraroșu în scopul de a se stabili natura legăturilor între metal și ligand [21 - 25].

Structura complexonilor de tipul acidului etilen-diamino-tetraacetic,  $(\text{HOOC})_2\text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{N}(\text{COOH})_2$  (EDTA), a fost studiată pentru a se stabili funcțiunea de ligand pe care o îndeplinește acest compus în diferite condiții [26]. S-a demonstrat că în EDTA hexadentat, toate grupele COOH sînt coordonate; apare o singură absorbție la  $1650\text{ cm}^{-1}$  (singura între  $1550$  și  $1750\text{ cm}^{-1}$ ). În complexii în care EDTA este coordonat prin doi atomi de azot și trei grupe carboxil, carboxilul al patrulea, liber, se manifestă prin absorbția de la  $1750\text{ cm}^{-1}$ , alături de cea de la  $1650\text{ cm}^{-1}$  [24, 26].

## B. PEPTIDE ȘI PROTEINE

Complexitatea structurii proteinelor se manifestă în spectrul infraroșu prin prezența unor benzi largi, intense și nediferențiate. Cauza evidentă a acestui aspect este diversitatea amino-acizilor care intră în compoziția proteinelor. Benzile largi constituie de fapt unvelopa aglomerării de benzi corespunzătoare vibrațiilor individuale de amino-acizi, care se suprapun parțial sau total. Din punct de vedere al structurii primare, adică natura și ordinea resturilor amino-acidice, nu poate fi urmărită decât în rare cazuri prin spectroscopie în infraroșu. În schimb, studiul regiunilor caracteristice vibrațiilor grupe funcționale  $\text{NH}$ ,  $\text{CO}$  poate aduce contribuții importante la elucidarea caracterelor structurii secundare prin datele referitoare la modul de interacțiune între grupele funcționale. Investigațiile se bazează pe corelațiile făcute între caracteristicile câmpului de hidrogen, pe urmărirea comportării în deuteriu a acestor grupe în polipeptide și pe studii de diacrismă în infraroșu.

Un exemplu de lucru în această direcție, interpretarea spectrelor infraroșu ale solurilor de complexe de proteine se bazează pe lucrările efectuate asupra moleculelor simple de peptide, în care natura și succesiunea resturilor de amino-acizi este stabilită prin sinteză. În cadrul acestor lucrări s-a constatat că formele  $\alpha$  și  $\beta$  de dipetidelor dau o poziție benzelor de absorbție în infraroșu, pe care o însoțesc prin comportarea lor la deuterare; datorită acestui fapt, în sintezele de polipeptide se pot stabili cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu, condițiile de lucru pentru dirijarea reacției de polimerizare spre obținerea formelor  $\alpha$ ,  $\beta$  sau dezordonată.

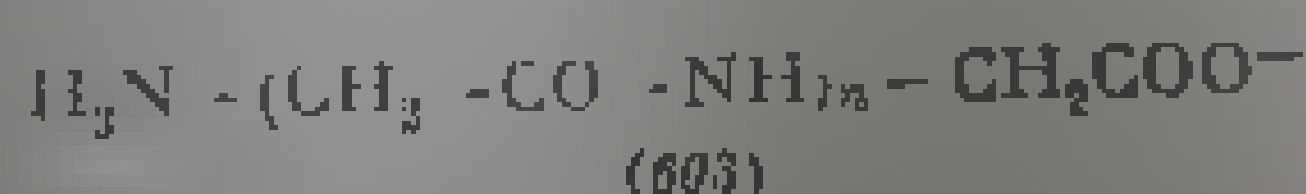
**a. Frecvențe caracteristice.** Grupa comună din peptide și proteine,  $\text{NH}-\text{CO}$ , implică vibrațiile caracteristice din ambele secvențe. Frecvențele acestor vibrații au fost bine studiate; ele sînt descrise în capitolul respectiv. Modificările frecvențelor normale ale grupelor amide secundare, puse în evidență în spectrele infraroșii ale unor amide N-alkilate în stare solidă sau în soluții concentrate, indică prezența legăturilor de hidrogen. Studiul acestor modificări poate contribui la cunoașterea modului și gradului de asociere al catenelor polipeptidice.

În cele ce urmează se vor prezenta aspectele deosebite ale spectrelor de peptide, începînd cu cele mai simple.

**Poliglicina** Din punct de vedere structural, poliglicina [27], formată din două părți esențiale, acidul glicinic și glicina (sau glicil-glicina) și la poliglicină [28] se remarcă o similitudine în spectrul ei cu cel al creșterea masei moleculare. Astfel, glicil-glicina are structura  $\text{H}-\text{N}(\text{H})-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{COOH})_2$ , formată din două resturi de amino-acid polimerizabil și are vibrații caracteristice și are un spectru cu o maximă la  $1650 \text{ cm}^{-1}$ . La termenele superioare din secvențe, spectrele devin din ce în ce mai asemănătoare între ele și se apropie de spectrele proteinelor. Benzil-glicinatul din spectrele poliglicinelor în stare solidă prezintă frecvențele caracteristice legăturii peptidice  $\text{NH}-\text{CO}$ :

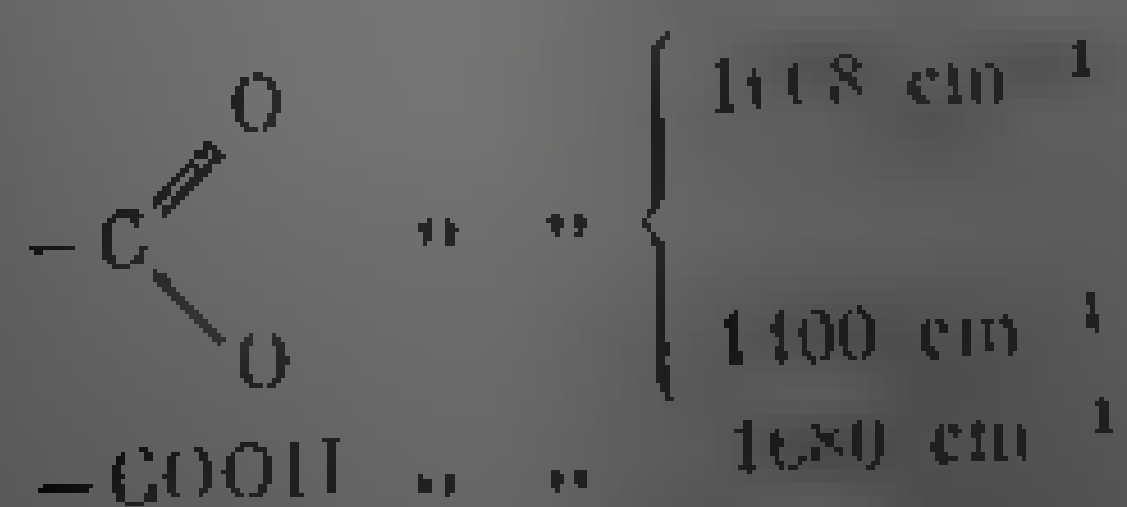
$$\begin{aligned} \nu\text{NH} &\text{ la circa } 3300 \text{ și } 3080 \text{ cm}^{-1} \\ \nu\text{C}=\text{O} &\text{ la circa } 1650 \text{ cm}^{-1} \\ \delta\text{N}-\text{H} &\text{ la circa } 1515 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

În afara de aceste benzi comune tuturor poliglicinelor (603), la termenii inferiori cu 2—4 resturi de amino-acid apar și benzile datorite structurii amfionice [27]:



avînd frecvențele:

$$\begin{aligned} +\nu\text{NH}_3 &\text{ la circa } 3080 \text{ cm}^{-1} \\ +\delta\text{NH}_3 &\text{ la circa } 1630 \text{ cm}^{-1} \\ +\delta\text{NH}_3 &\text{ la circa } 1375 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$



În poliglicinele cu greutate moleculară mică, datorită preponderenței structurii amfionice, banda grupei carboxil de la  $1680 \text{ cm}^{-1}$  nu apare decât ca un umăr slab, cu intensitate mică. La termenii superiori, banda tonului carboxilat de la  $1400 \text{ cm}^{-1}$  scade în intensitate sau dispare și se menține banda grupei carboxil neionizate de la  $1680 \text{ cm}^{-1}$  [27, 29]. Este de remarcă că această

bandă nu apare în spectrul glicocolului, în aceleași condiții, din cauza dimerizării carboxilului [27] (v. Acizi).

În regiunea  $3000\text{ cm}^{-1}$  apar benzile corespunzătoare grupelor metilen la  $2925\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ , asim) și  $2860\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CH}_2$ , sim).

Banda de la  $3300\text{ cm}^{-1}$ , atribuită legăturii  $\text{N}-\text{H}$  asociate, crește în intensitate pe măsură ce crește greutatea moleculară a polipeptidelor.

Banda de la  $3080\text{ cm}^{-1}$ , mult discutată în literatura de specialitate [30], este înlocuită la deuterare cu două benzi având frecvențe de  $2530$  și  $2480\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare vibrațiilor de valență  $\text{N}-\text{D}$  [27]. În spectrul glicil-glicinei apare o bandă foarte intensă la  $1015\text{ cm}^{-1}$ ; banda a fost considerată caracteristică structurii de diglicină datorită absenței sale la alanil-glicină și la alte peptide în care resturile de glicocol sînt separate prin amino-acizi diferiți (de ex. poli-glicil-D,L-fenil-alanina). Ea nu apare la poli-D,L-alanină sau poli- $\beta$ -alanină; apare, însă, la unele forme optice active de polipeptide mixte [31, 32].

În jurul frecvenței de  $700\text{ cm}^{-1}$ , poliglicinele au o bandă intensă corelată cu frecvența  $\gamma\text{CH}_2$  a grupelor metilen din catene. Intensitatea acestei benzi scade la deuterare, ceea ce duce la supoziția contribuției prin cuplaj a unei vibrații  $\text{NH}$ . Banda apare și în unele peptide, polipeptide și proteine [27]. Deosebiri între spectrele peptidelor cu catene scurte, sub cinci resturi de amino-acid, și ale polipeptidelor cu greutate moleculară mai mare apar și la alți reprezentanți. De exemplu, la poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamat, spectrele compuşilor cu greutate moleculară mică diferă între ele. Cu mărirea catenei polipeptidice, spectrele devin asemănătoare, ceea ce permite corelarea diferențelor observate cu conformațiile  $\alpha$  sau  $\beta$ -elicoidale sau dezordonate ale catenelor [28, 33].

Peptidele optice active, avînd unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici, prezintă spectre diferite în regiunea vibrațiilor grupei  $-\text{NH}-\text{CO}-$  [31].

Spectrele enantiomerilor sînt identice și diferă de ale diastereoizomerilor. Astfel, de exemplu, D-glicil-D-alanina și L-glicil-L-alanina prezintă spectre identice între ele, dar diferite de al-glicil-alaninei D,L și L,D care, la rîndul lor, sînt identice între ele [31].

Observațiile asupra poliglicinelor au deschis calea cercetării amănunțite a unor analogi mai simpli ai peptidelor. Aceste lucrări au constituit baza interpretării spectrelor în cazul reprezentanților complecși ai polipeptidelor și proteinelor. S-a cercetat în număr mare de N-metil-amide (604) ale amino-acizilor, N-benzilați, benzoilați, carbobenzoilați etc.

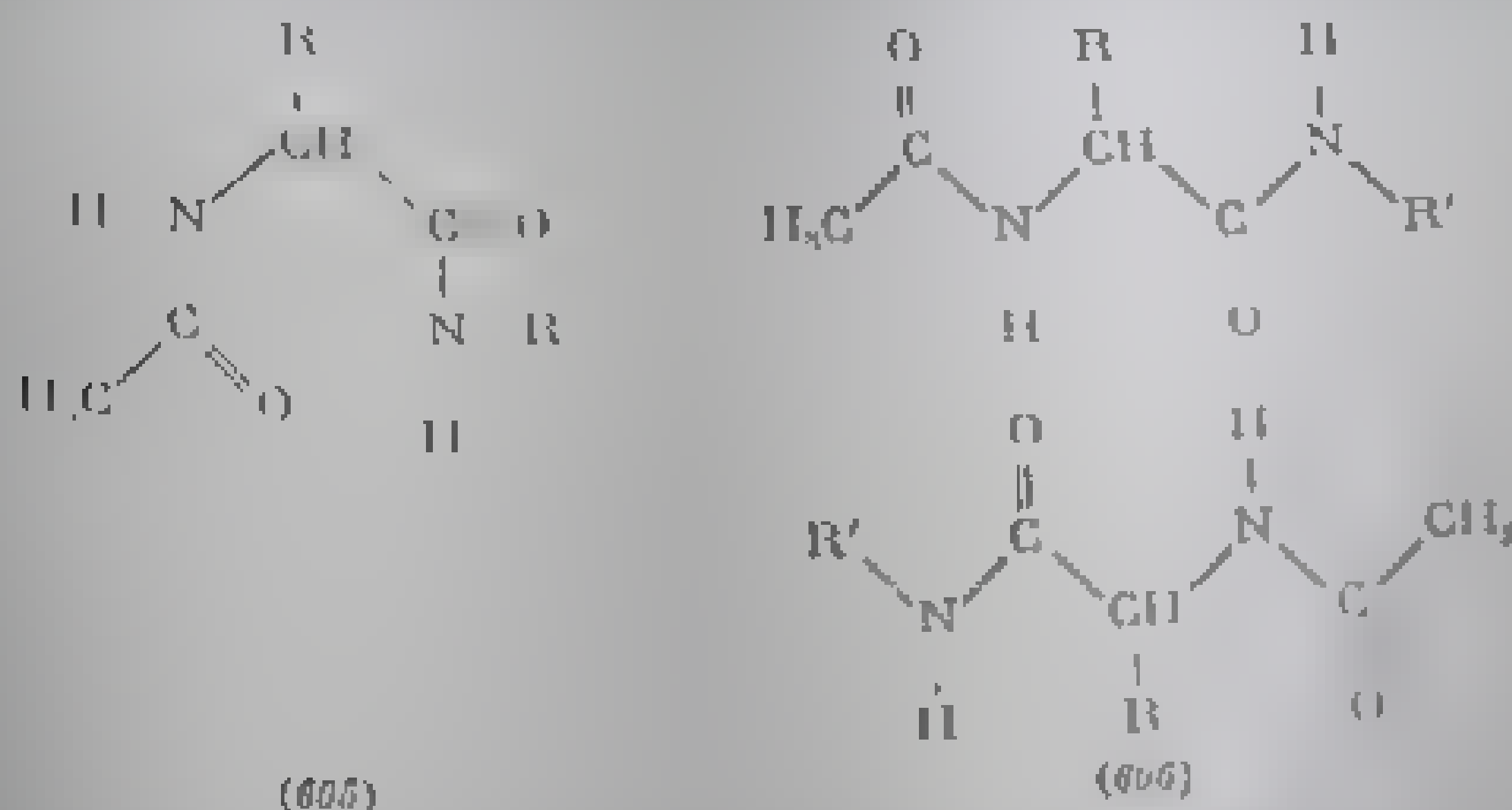


R

(604)

Aceste molecule prezintă spectre asemănătoare cu polipeptidele atât în regiunea  $3300\text{ cm}^{-1}$  cît și în regiunea  $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ . Acetil-glicin-N-metil-amida  $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CONHCH}_3$  are două benzi în regiunea vibrației de valență  $\text{N}-\text{H}$  în funcție de mediul dizolvantului și de concentrație [34-36]. În soluție diluată de  $\text{CCl}_4$  apare la  $3330\text{ cm}^{-1}$  o bandă atribuită grupe  $\text{NH}$  asociate, cît și la  $3450\text{ cm}^{-1}$  apare o altă bandă atribuită vibrației  $\text{NH}$  neasociate. Banda de la  $3330$  a fost atribuită vibrației grupe  $\text{NH}$  implicate într-o legătură de hidrogen intramolecular calată cu grupa  $\text{C}=\text{O}$  din restul acil, caracteristică

conformației încrețite (605) a polipeptidelor. Banda de la  $3450\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită grupei NH neasociate în corapuzi de tipul  $\text{CH}_3\text{CONHCH(R)CONHCH(R')}$  [31, 35] alături de conformația încrețită (605) și de cea extinsă (606).



În conformația extinsă, legăturile de hidrogen sînt intermoleculare. Frecvența lor este însă aproximativ egală cu a legăturii intramoleculare  $\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$  din conformația încrețită. Din această cauză, banda  $\nu\text{NH}$  de la  $3330\text{ cm}^{-1}$  se intensifică la concentrații mari.

La acetil-glicil-N-metil-amidă și acetil-leucil-N-metil-amidă, banda de la  $3448\text{ cm}^{-1}$  se scindează în două benzi: la  $3460\text{ cm}^{-1}$  și  $3425\text{ cm}^{-1}$  dacă determinările se efectuează în soluții foarte diluate de  $\text{CCl}_4$  [37] (fig. III.106).

În soluție diluată de tetraclorură de carbon, acetil-valin-N-metil-amida și acetil-norleucin-N-metil-amida au benzi datorite grupei NH neasociate la  $3472$  și  $3425\text{ cm}^{-1}$  și banda atribuită grupei NH asociate, la  $3344\text{ cm}^{-1}$ . La concentrații mai mari, banda  $\nu\text{NH}$  asociat se deplasează la  $3310\text{ cm}^{-1}$  [37]. În soluție concentrată de cloroform, în care N-metil-amidele-acetil-amino-acizilor sînt mai solubile decît în tetraclorură de carbon, spectrele acestor substanțe au aceleași benzi ca în soluția diluată de  $\text{CCl}_4$ : apar două benzi  $\nu\text{NH}$  neasociat, la  $3472\text{ cm}^{-1}$  și  $3425\text{ cm}^{-1}$  și una  $\nu\text{NH}$  asociat, între  $3310$  și  $3344\text{ cm}^{-1}$ . În tetraclorură de carbon, acetil-norleucina are banda  $\nu\text{NH}$  asociat de două ori mai intensă decît banda  $\nu\text{NH}$  neasociat; în cloroform, această bandă este abia perceptibilă la concentrația de  $0,1\text{ mol/l}$ . De aici rezultă că dizolvantul influențează raportul la echilibru între formele (605) și (606).

În polipeptide, frecvențele caracteristice ale grupelor NH și CO apar în toate formele ( $\alpha$ ,  $\beta$  și dezordonată). Benzi cel mai mult studiate sînt ale vibrației  $\nu\text{CO}$  (amidă I) și vibrației de deformare  $\delta\text{NH}$  (amidă II). Frecvențele acestor benzi variază cu conformația moleculei și servește la cercetarea structurii secundare a proteinelor și polipeptidelor [38]. Vibrația de valență  $\nu\text{NH}$  este mai puțin sensibilă (tabelul III.223).

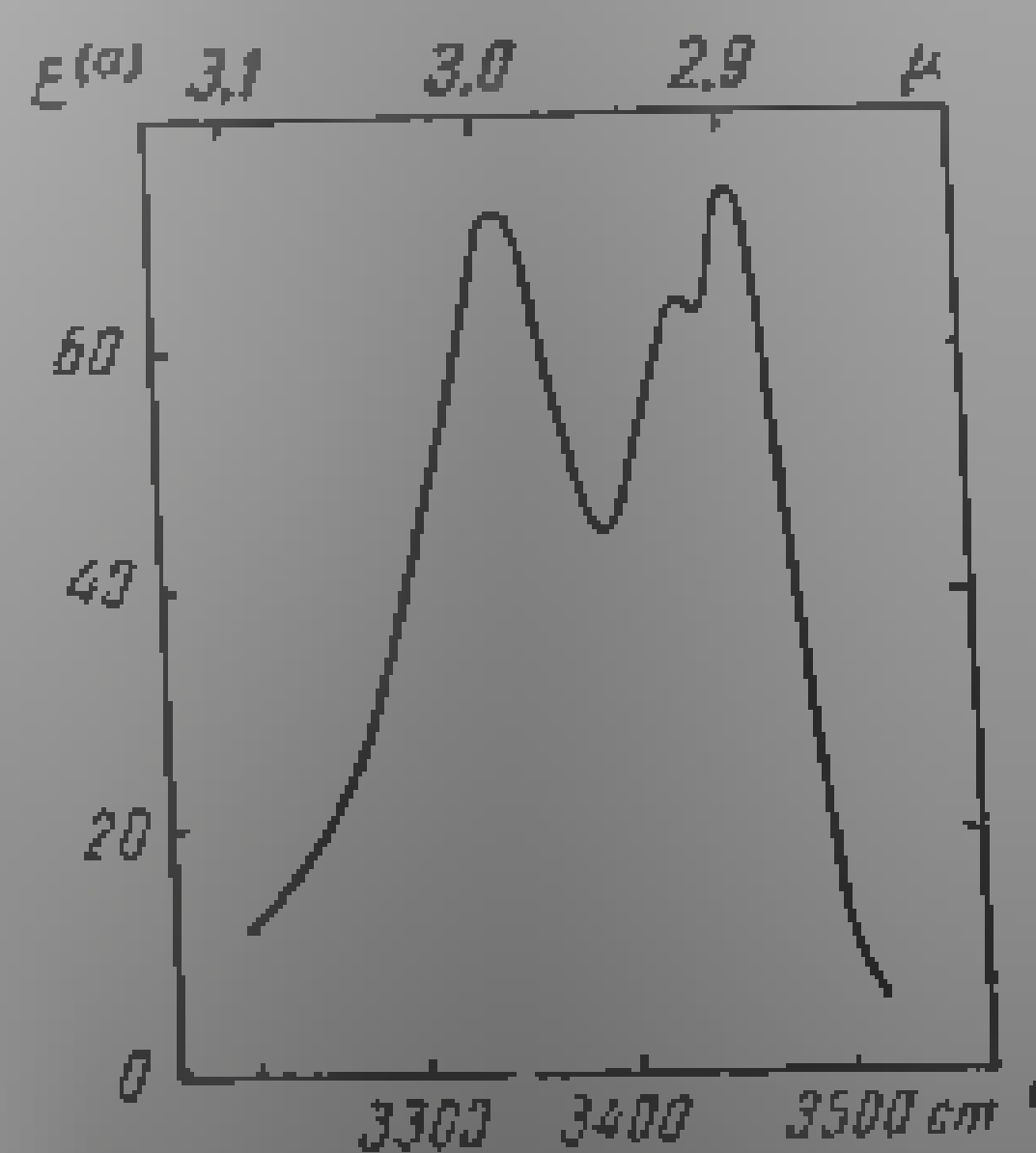


Fig. III.106. Spectrul infraroșu al acetil-glicil-N-metil-amidei în soluție  $0,0002\text{ m}$  de  $\text{CCl}_4$  [37].

Tabela III.223

Frecvențe caracteristice în polipeptide ( $\text{cm}^{-1}$ )

Tipul vibrației	Forma $\alpha$	Forma $\beta$	Frecvențele legăturilor neasociate
$\nu\text{C}=\text{O}$ (amidă I)	1650–1660	1630	1680–1700
$\delta\text{N}-\text{H}$ (amidă II)	1540–1550	1520–1525	~1520
$\nu\text{N}-\text{H}$	3290–3300	3280–3300	circa 3460

Frecvențele  $\nu\text{C}=\text{O}$  și  $\delta\text{NH}$  sînt mai înalte la formele  $\alpha$ -încrîștate decît în formele  $\beta$ -extinse. Pe baza acestor frecvențe se pot diferenția tipurile de catene în probe din fibre neorientate, ceea ce este util în urmărirea configurației fibrelor obținute în diferite condiții de lucru sau pe diferite căi de sinteză. Astfel, poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamatul, cu greutate moleculară mică absoarbe, în stare solidă, la  $1630\text{ cm}^{-1}$ , corespunzător unei conformații  $\beta$ . În soluție diluată de cloroform, frecvența crește la  $1660\text{ cm}^{-1}$ , iar în dioxan, la  $1680\text{ cm}^{-1}$ . Această deplasare arată că, în soluție concentrată sau în stare solidă,  $\beta$ -polipeptidele sînt asociate intermolecular. Noile benzi dependente de dizolvant se atribuie unor forme solvate.

Pe această cale s-a constatat că poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamații cu mase moleculare mari (20 000–350 000) există în forma  $\alpha$ . În stare solidă, în cloroform sau în dioxan, frecvența benzii  $\nu\text{CO}$  este de  $1650 \pm 2\text{ cm}^{-1}$  [39].

b. **Dicroismul.** Radiațiile polarizate au fost mult folosite în cercetările referitoare la conformația polipeptidelor și proteinelor.

Pentru determinarea raportului dieric al benzilor ( $\nu$ , „radiații polarizate” și „dicroism” la p. 176), direcția de referință obișnuită este axa fibrei sau direcția de întindere a filmului polipeptidic. Benzile utilizate pentru măsurări de dicroism sînt cele corespunzătoare vibrațiilor caracteristice ale grupeii peptidice —  $\text{NH}-\text{CO}$  —, anume: de valență  $\nu\text{NH}$  de la circa  $3330\text{ cm}^{-1}$ , banda amidă I ( $\nu\text{CO}$ ) de la circa  $1650\text{ cm}^{-1}$  și banda amidă II ( $\delta\text{NH}$ ) de la circa  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

În tabela III.224 se prezintă dicroismul benzilor caracteristice ale unor macromolecule de proteine și polipeptide în film orientat.

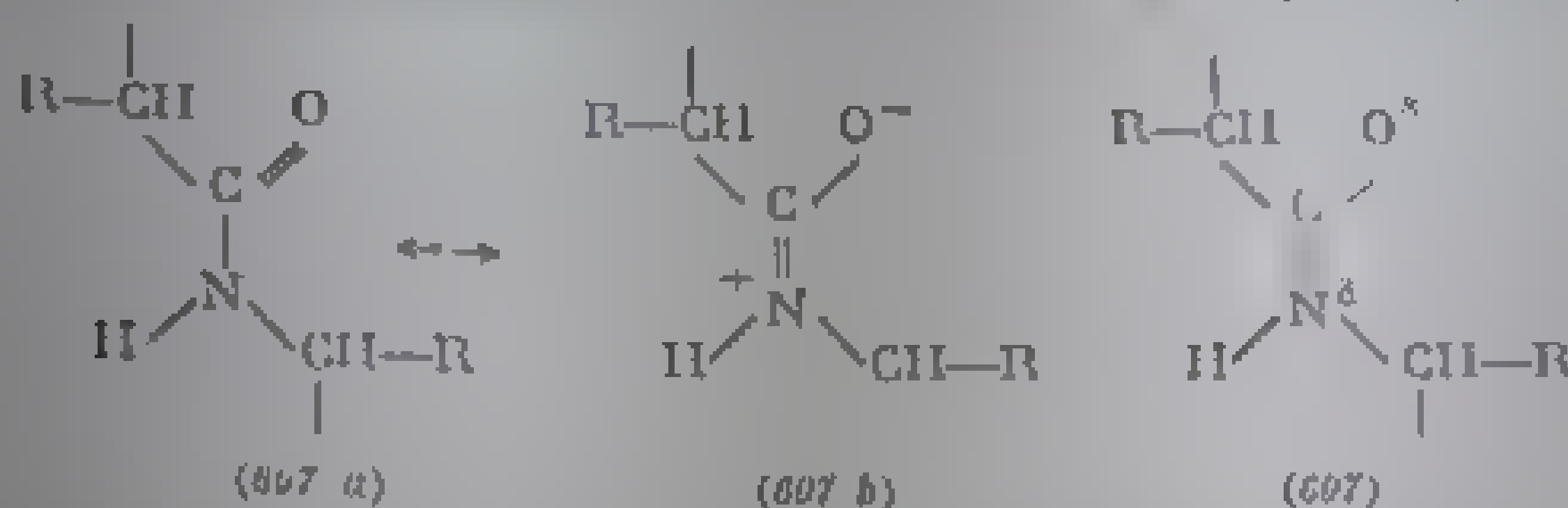
Tabela III.224

## Dicroismul benzilor caracteristice în proteine și polipeptide [40]

Forma $\alpha$ (încrîștat)	Forma $\beta$ (extinsă)	Colagen	Tipul vibrației
$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	Dicroism
3330	3330	3330	$\sigma$ } $\nu\text{NH}$
1650	1640	1660	$\sigma$ } $\nu\text{CO}$
1550	1550	1548	$\pi$ } $\delta\text{NH}$
1550	1525	1545	$\pi$ } Amestec combinată
1550	1550	1550	$\sigma$ }

Colagenul și  $\beta$ -actina prezintă dicroism perpendicular pentru vibrațiile de valență  $\nu\text{NH}$  și  $\nu\text{C}=\text{O}$  și dicroism paralel pentru benzile  $\delta\text{NH}$ . Aceasta înseamnă că grupele  $\text{N}-\text{H}$  și  $\text{C}=\text{O}$  sînt orientate aproximativ perpendicular pe axa fibrei [41]. În  $\alpha$ -keratină benzile  $\nu\text{NH}$  și  $\nu\text{C}=\text{O}$  au dicroism paralel. Orientările respective sînt deci orientate paralel cu axa fibrei.

Interpretarea rezultatelor comportării catenelor polipeptidice în infraroșu polarizat confirmă modelul straturilor încrucișate propus de Pauling și Corey [42, 43] pentru formele  $\beta$  și modelul  $\alpha$ -elical pentru formele  $\alpha$ . În modelul straturilor încrucișate, grupele peptidice ale fibrelor sînt plane datorită conjugării amidice ( $\Delta\nu$  mic) care există între formele (607a) și (607b), iar grupele CH-R sînt în alt plan sau, alternativ, în opoziție și de altă.



Catenele polipeptidice pot fi orientate toate în aceeași direcție (orientare paralelă) sau în sensuri contrare, cînd este vorba de orientare antiparalelă) [43].

În formele  $\alpha$ , catenele polipeptidice au aspectul unei spirale în care fiecare rest de amino acid corespunde unei trepte. Stabilitatea acestei alcătuiți se datorește legăturilor de hidrogen între grupele C=O și N-H aparținînd unor spire suprapuse. În acest caz, de asemenea, catenele pot fi orientate paralel sau antiparalel.

În soluție, catenele pot avea o formă dezordonată.

În tabela III.225 se redau valorile calculate și obținute experimental ale frecvențelor pentru diferite forme ale catenelor polipeptidice [41].

1. *Forme extinse.* Din studiul fibrei Nylon 66 (fig. III.107) rezultă că acest polimer sintetic, conținînd legături  $\text{NHCO}$ — separate prin patru sau șase grupe metilen, există în forma *complet extinsă* cu catenele așezate *paralel*. Legăturile de hidrogen se stabilesc între grupele C=O și NH dintre catene vecine. În forma cu cristalinitate mare frecvența benzii amidă I este de  $1640\text{ cm}^{-1}$ ; banda amidă II apare la  $1540\text{ cm}^{-1}$  [41].

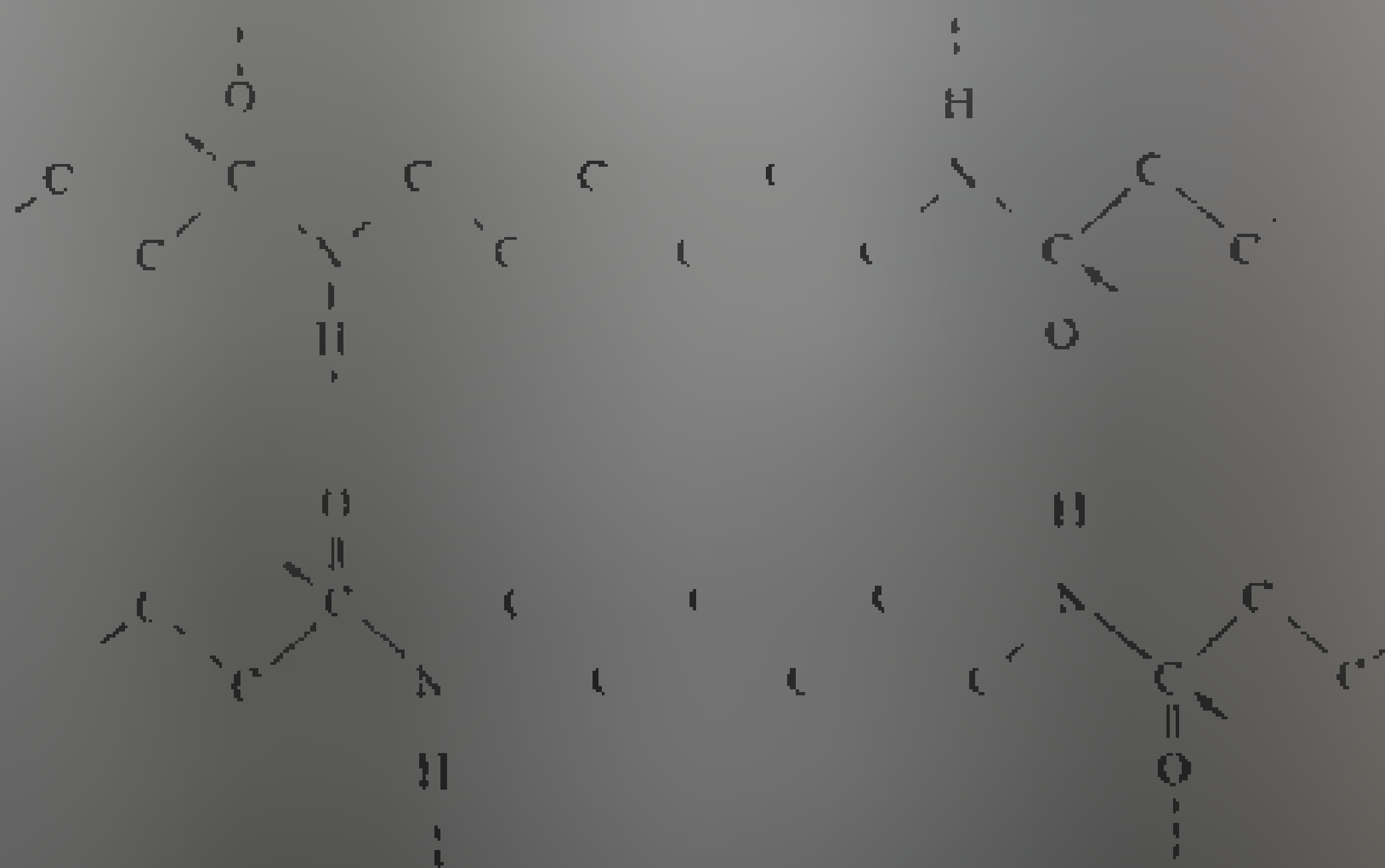


Fig. III. 107. Catene extinse (Nylon 66).

În *straturi încrucișate antiparalele*, ca, de exemplu, în poliglicină [27, 41], banda amidă I este dedublă; componenta de la  $1685\text{ cm}^{-1}$  are dicroism paralel slab, iar cea de la  $1632\text{ cm}^{-1}$  are dicroism perpendicular. Scindarea benzii ( $\Delta\nu = 53$   $\text{cm}^{-1}$ ) a fost atribuită unor interacțiuni vibraționale între catene. Banda amidă II are o frecvență de  $1530\text{ cm}^{-1}$  și prezintă dicroism paralel.



Un exemplu de *straturi încrêțite paralel* îl constituie  $\beta$ -keratina care are două benzi amidă I, una la  $1645\text{ cm}^{-1}$ , cu dicroism paralel, și cealaltă la  $1630\text{ cm}^{-1}$ , cu dicroism perpendicular, în concordanță cu valorile calculate de  $1648$  și  $1632\text{ cm}^{-1}$  (tabela III, 225). Scindarea benzii amidă I ( $\Delta\nu = 15\text{ cm}^{-1}$ ) se datorește numai interacțiunilor între catene. Banda amidă II apare la  $1530\text{ cm}^{-1}$  (dicroism paralel) și  $1550\text{ cm}^{-1}$  (dicroism perpendicular).

Pe baza acestor observații s-au propus unele criterii pentru deosebirea catenelor polipeptidice extinse cu straturi încrêțite paralel și antiparalel. Ambele conformații au o bandă amidă I cu dicroism perpendicular la  $1630 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ . Banda amidă I, cu dicroism paralel la  $1695\text{ cm}^{-1}$ , apare numai în catene orientate antiparalel și este caracteristică acestor conformații. Prezența în spectru a unei benzi cu dicroism perpendicular la  $1630\text{ cm}^{-1}$  și absența benzii la  $1695\text{ cm}^{-1}$  sugerează existența unor catene încrêțite paralel. Concluziile sînt confirmate de prezența celei de-a doua benzi amidă I de  $1645\text{ cm}^{-1}$ .

În tabela III.226 se prezintă frecvențele benzii amidă I și II, cum și dicroismul cîtorva polipeptide și proteine cu catene extinse.

Tabela III.225

Frecvențe ( $\text{cm}^{-1}$ ) în catene polipeptidice

Forma polipeptidei	Dicroismul	Banda amidă I		Banda amidă II	
		experimental	calculat	experimental	calculat
Straturi încrêțite paralel	$\pi$	1645s	1648	1530t	1530
	$\sigma$	1630t	1632	1550s	1550
Straturi încrêțite anti-paralel	$\pi$	1685s	(1685)	1530t	(1530)
	$\sigma$	1632t	1632		1540
	$\sigma$		1648		1550
Catena extinsă paralel (Nylon 66)		1540	1540	1540t	(1540)
Elc $\alpha$	$\pi$	1650t	(1650)	1516s	(1516)
	$\sigma$	1652t	1647	1546t	1540
Dezo-hemoglobină		1650t	1658	1535t	1535

2. *Forma elicoidală* (elc  $\alpha$ ). Pentru conformația  $\alpha$ -elcoidală, structură fundamentală a polipeptidelor și proteinelor, valorile calculate ale frecvențelor sînt redată în tabela III.225. În această conformație este de așteptat să apară o bandă perpendiculară (paralelă și perpendiculară) ale benzii amidă I care se desparte în cea la cca.  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Banda amidă II paralelă apare la cca.  $1520\text{ cm}^{-1}$ , cea perpendiculară, la cca.  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

Spectrul IR al compusului  $\gamma$ -benzil-L-glutamat direcția momentului de tranziție pentru benzii amidă I și amidă II este înclinată față de axa elcicului cu  $29-34^\circ$ , respectiv  $75-79^\circ$ .

Spectrul IR al polimerului benzil-L-glutamatului în film orientat (fig. III.108) și al acidului polimerizabil în conformație elcoidală (monomer și dimer) conțin benzi perpendiculare și paralele amidă I și amidă II ale conformației  $\alpha$ -elcoidale (tabela III, 227) [41].

Observațiile constatate mai demult, care arată că dicroismul benzii de la  $1630\text{ cm}^{-1}$  a filmului extins este mai mare decît al benzii  $1650\text{ cm}^{-1}$  din forma

$\alpha$ -elicoidală, se explică prin faptul că, în cazul din urmă, banda este scindată în două componente cu dicroism opus, în timp ce în primul caz este o singură bandă cu dicroism  $\sigma$ .

Din studiul spectrelor infraroșu ale catenelor polipeptidice elicoidale rezultă că în forma  $\alpha$  elicea este orientată preferențial în direcția vibrației de valență și legăturile N—H și C=O sînt paralele cu axa elicei. De exemplu, în poli- $\gamma$ -benzil-glutamat [44], frecvențele  $\nu$ NH ( $3232\text{ cm}^{-1}$ ) și  $\nu$ C=O ( $1653\text{ cm}^{-1}$ ) prezintă dicroism paralel; banda de deformare NH ( $1519\text{ cm}^{-1}$ ) are dicroism perpendicular. Banda  $\nu$ CO ester ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ) nu prezintă dicroism.

3. *Forme dezordonate.* În forma dezordonată, benzile amidă I și amidă II apar la  $1660$  și  $1535\text{ cm}^{-1}$ .

În timpul cercetărilor cu radiații polarizate s-a constatat că dizolvantul din care se prepară filmul poate să favorizeze o formă sau alta. Astfel, forma  $\beta$ , extinsă, este favorizată la poli-D,L-alanină de către cresol, iar la poli- $\gamma$ -metil-L-glutamat și la copolimerul  $\gamma$ -metil-L-glutamat + D,L-fenil-alanină, de către acidul formic. Dacă filmul de copolimer  $\gamma$ -metil-L-glutamat și D,L-fenil-alanină (1:1) se prepară din cresol se obține forma  $\alpha$ -elicoidală (fig. III.109).

Insulina are conformație  $\alpha$ -elicoidală cînd filmul se prepară din cresol ( $\nu$ CO— $1660\text{ cm}^{-1}$ , dicroism  $\sigma$ ) și prezintă forma  $\beta$ , extinsă, în acid formic [45, 46].

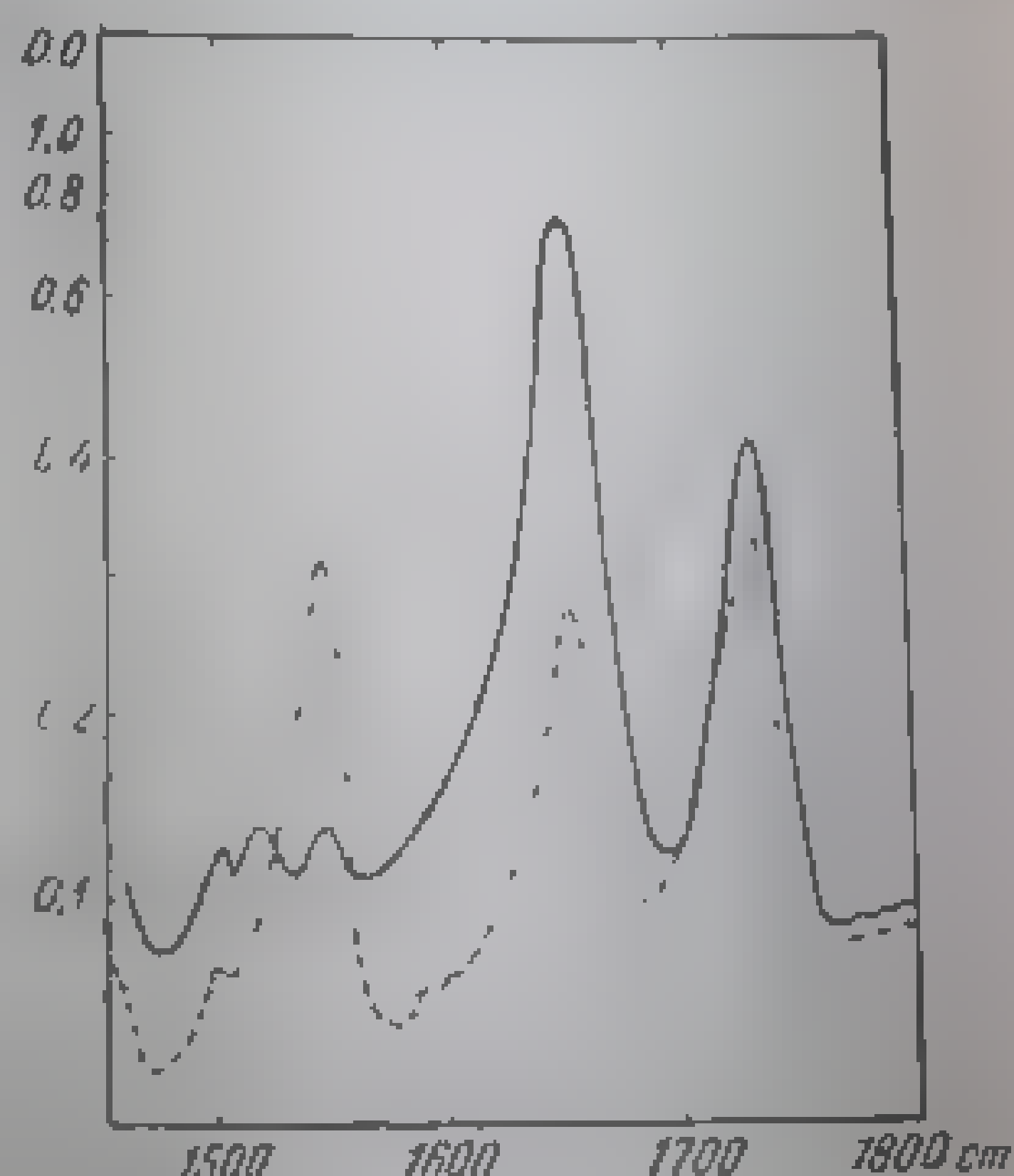


Fig. III. 108. Dicroismul benzilor în spectrul poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamatului (film orientat din soluții de  $\text{CHCl}_3$ ): linia continuă — vectorul electric al radiației polarizate paralel cu direcția de orientare; linia întreruptă — vectorul electric perpendicular pe direcția de orientare [41]

Tabela III.226

Frecvențele benzilor amidă I și II ( $\text{cm}^{-1}$ ) în conformații extinse [41]

Substanța	Banda amidă I		Banda amidă II	
	Dicroism $\pi$	Dicroism $\sigma$	Dicroism $\pi$	Dicroism $\sigma$
Păr de cal (întins în aburi)	1645	1630	1530	1550
Mătase ( <i>Bombyx mori</i> )	1695	1634	1520	
Poligheină I	1685	1632	1530	(1550) <sup>1</sup>
Poli- $\gamma$ -metil-L-glutamat	1692	1627	1521	
Poli-L-alanină	1695	1635	1520	
Poli- $\alpha$ -L-glutamat de sodiu ( $\beta'$ ) <sup>2</sup>	1691	1625	1525	
Poli- $\alpha$ -L-glutamat de sodiu N-deutetizat ( $\beta'$ ) <sup>2</sup>	1680	1620		
Poli-L-lisina·HCl	1690	1625		

<sup>1</sup> Impuritate

<sup>2</sup> Formele  $\beta'$  existente la umiditate sub 10% [41 a].

Tabela III.227

Frecvențele benzilor amidă I și amidă II ( $\text{cm}^{-1}$ ) ale formelor  $\alpha$ -elicoidale [41]

Substanța	Banda amidă I		Banda amidă II	
	Dicroism $\pi$	Dicroism $\sigma$	Dicroism $\pi$	Dicroism $\sigma$
Poli- $\gamma$ -benzil L-glutamat	1650	1652	1516	1546
Acid poli- $\alpha$ -L-glutamic	1650	1650	1515	1550
Păr de elefant	1660	1660	1615	1545
Păr de cal	1650	1615	1620	1550
Epidermă	1655	1655	1620	1545

Faptul că, în unele cazuri, comportarea polipeptidelor este independentă de natura dizolvanului (de ex. în triptofan, benzile prezintă același dicroism în diferiți dizolvanți) atrage atenția asupra prudenței cu care trebuie interpretate rezultatele obținute în acest fel de încercări.

Cu ajutorul radiațiilor polarizate se pot urmări în infraroșu transformările  $\alpha \rightarrow \beta$  ale fibrelor, în funcție de pH, de dizolvan, umiditate, întindere mecanică etc.

Prin variația pH-ului și a procentului de umiditate al fibrei de poli- $\alpha$ -L-glutamat (Na) și de acid poli- $\alpha$ -L-glutamic s-a demonstrat reversibilitatea modificării elice  $\alpha \rightleftharpoons$  neelice [47]. Spectrul acidului poli- $\alpha$ -L-glutamic în film orientat [48], preparat din dioxan-apă, este caracteristic polipeptidelor cu conformație  $\alpha$ -elicoidale [11]; banda  $\nu\text{NH}$  ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ ) și  $\nu\text{CO}$  ( $1655 \text{ cm}^{-1}$ ) prezintă dicroism paralel, iar banda amidă II ( $1550 \text{ cm}^{-1}$ ) are dicroism perpendicular. La  $1710 \text{ cm}^{-1}$  apare banda intensă a grupei  $\text{COOH}$ , care prezintă însă un dicroism slab; nu apare absorbția ionului  $\text{COO}^-$  la  $1575 \text{ cm}^{-1}$ . În sarea

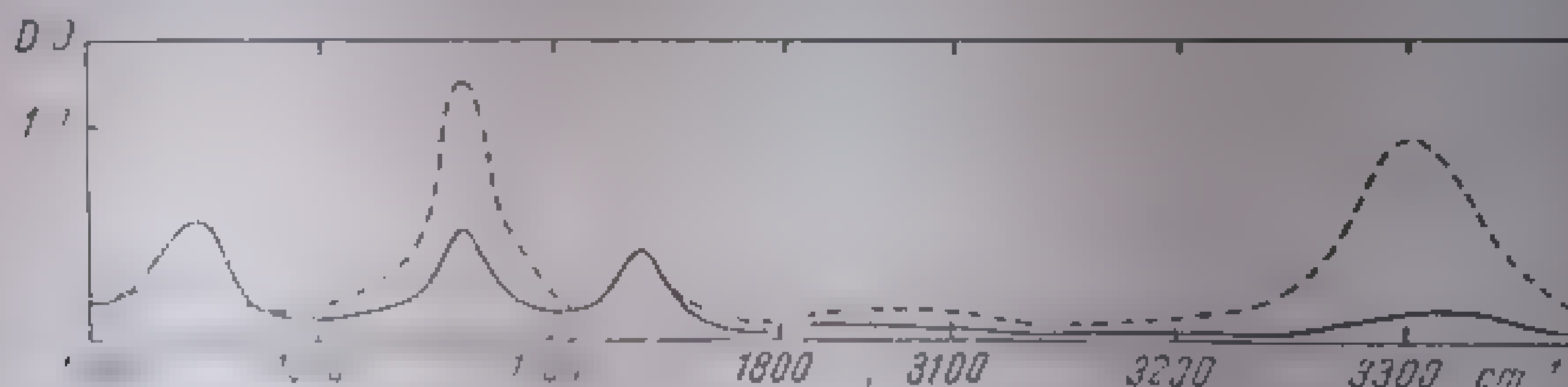


Fig. 11.1. Spectrul infraroșu al poli- $\gamma$ -metil-L-glutamatului + DL-fenil-alanină 1:1, film din *m*-cresol:

—, vectorul electric al radiației polarizate perpendicular pe direcția de orientare;  
 ---, vectorul electric al radiației polarizate paralel cu direcția de orientare.

de sodiu, acidului poli- $\alpha$ -L-glutamic, la pH 7,3, dicroismul este slab, dar spectrul este caracteristic polipeptidelor cu conformație extinsă ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma$ ;  $1655 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\pi$ ). După îndepărtarea de la  $1550 \text{ cm}^{-1}$  este acoperită de absorbția intensă a ionului  $\text{COO}^-$ . După precipitare, dializă, acidificare și redizolvare în dioxan-apă se obține din nou spectrul caracteristic formelor  $\alpha$ -elicoidale. S-a observat (la poli-L-lisină HCl) că prin simpla variație a umidității probei are loc transformarea  $\alpha \rightarrow \beta$  [49].



La poli- $\alpha$ -L-glutamat în stare solidă se observă patru forme corespunzătoare formelor  $\alpha$  și  $\beta$  hidratate și deshidratate. Când umiditatea scade apare forma  $\beta$ , iar când umiditatea crește, apare forma  $\alpha$ . Acidul amino-zat există în forma  $\alpha$  la orice grad de umiditate [47].

Cercetarea dieroismului polipeptidic arată că în soluție apoasă, în forma dezordonată sau în forma  $\alpha$  helicală (deuterare bandă cu val.  $\nu$  la 1658  $\text{cm}^{-1}$  (față de 1610–1615  $\text{cm}^{-1}$  în forma  $\alpha$ -elicoidală) arată că este mult mai probabilă de deuterare decât în forma  $\beta$  (acelul termen în spectrul arată o bandă cu val.  $\nu$  la 1620  $\text{cm}^{-1}$  datorită antipiralele [50].

Concordanța rezultatelor obținute prin deuterare în  $\text{D}_2\text{O}$  cu cele din spectroscopia cu infraroșu a fost verificată în cazul polipeptidului [51].

c. **Deuterarea.** Studiul proteinelor în  $\text{D}_2\text{O}$  a permis să se stabilească că în soluție apoasă deuterarea are loc în două etape: o deuterare rapidă a benzilor amidă II și I și o deuterare lentă a benzilor amidă III și IV [52]. Analiza cinetică a deuterării de schimb a fost efectuată în cazul deuterării mioglobinei [53] în  $\text{D}_2\text{O}$  și s-a constatat că deuterarea are loc în două tipuri de atomi de hidrogen, unul care schimbă izotopul foarte ușor, iar alții, rezistenți la schimb. Rezultatele sunt în concordanță cu cele obținute prin studiul spectrelor infraroșu ale unor proteine în stare solidă; prin studiul variației benzii  $\nu\text{NH}$  de la 3500  $\text{cm}^{-1}$  s-a putut preciza natura și numărul legăturilor de hidrogen din macromolecule [54].

În cazul proteinelor fibroase, de exemplu al  $\alpha$ -keratinei, s-a constatat că macromolecula nu este sensibilă la schimb izotopic în  $\text{D}_2\text{O}$  în stare nativă; apar indicații de schimb  $\text{H} \longleftrightarrow \text{D}$  numai dacă sînt distruse unele legături de hidrogen [54]. De aici s-a tras concluzia că atomii de hidrogen rezistenți la schimb izotopic aparțin structurii organizate a fibrei macromoleculare.

Urmărindu-se în timp variația raportului densităților optice ale benzilor amidă II și amidă I la proteine dizolvate în  $\text{D}_2\text{O}$  s-a stabilit că timpul de deuterare pînă la atingerea echilibrului este același pentru numeroase proteine [57]. În diagrama din fig. III.110 se vede că schimbul izotopic este rapid în primele minute, apoi devine lent, tinzînd către echilibru. Prima fază se atribuie deuterării regiunii dezordonate a catenei polipeptidice [57].

Regiunea care se deuterează mai greu se atribuie atomilor de hidrogen amidici din porțiunea elicoidală a catenei polipeptidice sau a altor tipuri de legături rezistente. După 24 h mai rămîne o cantitate de hidrogen amidic neînlocuit.

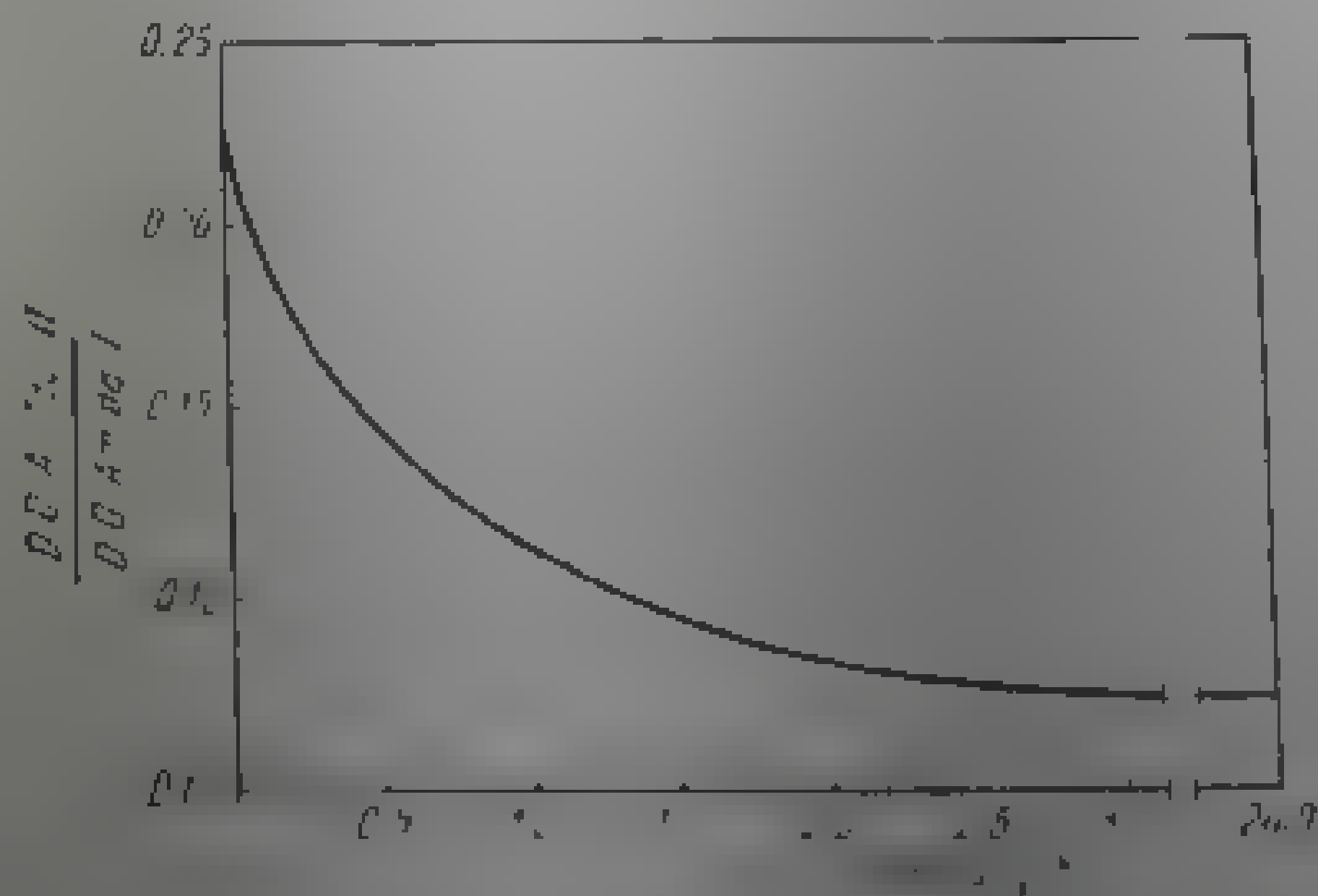


Fig. III. 110 Diagrama vitezei de deuterare a chimotripsinei (5% în  $\text{D}_2\text{O}$ ) [57].

Prin încălzire, schimbul izotopic se realizează total. Această parte a moleculei, rezistentă la schimbul  $H \rightleftharpoons D$ , este regiunea puternic hidrofobă a fibrei, cu legături de hidrogen foarte puternice.

În tabela III.228 sînt redată cantitățile procentuale de hidrogen amidic rezistent la schimbul izotopic (HARSI) la o serie de proteine, în funcție de  $pH$ . Rezultatele obținute în infraroșu dau valori mai mari decît metoda dispersiei optice rotatorii.

Tabela III.228

Cantitatea de hidrogen amidic rezistent la schimbul izotopic

Proteina	$pH$	HARSI, %	
		după 10 min	după 24 h
Insulină	2	60	12
Ovalbumină	5	50	20
Chimotripsina	4,5	43	15
Albumina plasmei de bou	5	10	5
Ribonuclează	4,5	35	12
$\beta$ -Lactoglobulină	5-5,5	25	10
Chimotripsinogen	4	20	10
Tripsină	4	14	5
$\gamma$ -Globulină	4	<10	<10

$\gamma$ -Globulina conține o cantitate mică de hidrogen rezistent la schimb izotopic, pe cînd insulina are aproximativ jumătate din atomii de hidrogen implicați în legături de hidrogen puternice, situate în regiuni hidrofobe.

În ribonuclează [58] s-a constatat un fenomen neîntîlnit la insulină și poli-D,L-alanină: o parte din hidrogen nu se deuterează decît dacă structura nativă a proteinelor este perturbată. Cei 215 atomi de hidrogen înlocuibili din insulină se înlocuiesc în patru categorii: 175 se înlocuiesc repede, 25 greu la 0°C, 25 la 38°C în 24 h, iar 20 nu se înlocuiesc nici la 38°C. La aceștia din urmă schimbul se produce numai la punctul de tranziție (60°C și  $pH$  4,8).

Același fenomen s-a observat și la alte proteine:  $\beta$ -lacto-globulină, chimotripsinogen, tripsină,  $\alpha$ -chymotrypsin, albumina din ser.

Pentru a investiga structura intrinsecă a polipeptidelor [59] s-a demonstrat că cei 20 atomi de hidrogen care nu se deuteră la schimbul izotopic sînt implicați mai curînd în legături de hidrogen cu azotul decît cu atomii de oxigen. Prin comparația spectrului ribonucleazei- $H_2O$ , deuterate sub temperatura de tranziție, și spectrul monoclorurului de deuteriu ( $D_2O$ ) peste aceeași temperatură se constată că atomii de hidrogen care nu se deuteră sînt implicați în legături de hidrogen cu azotul, ca în poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamat [38].

Cum model pentru interpretarea spectrelor proteinelor a servit studiul deuterării polipeptidelor cu structură și conformație cunoscută (de ex. poli-D,L-alanina, ale cărei 30 resturi de aminoacid sînt dispuse în conformație elicoidală) [54, 60]

În cazul acidului poli- $\alpha$ -L-glutamic [57] s-a ales pentru determinări banda amidă II de la  $1550\text{ cm}^{-1}$ , care se află într-o regiune de absorbție slabă a  $D_2O$  și este mai izolată în spectru decît banda  $\nu NH$  din regiunea  $3000\text{ cm}^{-1}$ . În urma deuterării, banda se deplasează la  $1450\text{ cm}^{-1}$  [61]. Mersul schimbului



izotopic se poate urmări prin măsurarea vitezei de reducere a densității optice a benzii de la  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Astfel s-a stabilit că acidul poli- $\alpha$ -L-glutamic, ne-ionizat se află în formă  $\alpha$ -elicoidală atât în stare solidă, cât și în soluție în dioxan apă; sarea de sodiu are conformație dezordonată care poate fi parțial orientată, astfel încât să aibă, în stare solidă, conformația  $\beta$ . Prin urmare, banda amidă I nu se modifică la deuterare; banda amidă II dispăre lăsând loc benzii de la  $1450\text{ cm}^{-1}$  (fig. III.111).

Rezultă că viteza de schimb a atomilor de hidrogen amidici este mai mică la acid (elice  $\alpha$ ) decât la sarea de sodiu (dezordonată).

Deuterarea completă a acidului poli- $\alpha$ -L-glutamic (cu structură  $\alpha$ -elicoidală 100%, stabilită prin metoda dispersiei optice rotatorii) are loc în 24 h la un  $pD = 4,2$ , în timp ce la sarea de sodiu

schimbul se produce în 10 min. La  $pD = 3,5$  apare și o bandă la  $1705\text{ cm}^{-1}$  datorită interacțiunilor dintre grupele  $\text{COOH}$  din marginile catenelor laterale; deuterarea este foarte lentă la  $50^\circ\text{C}$  (nici în 168 h), dar are loc rapid la  $60^\circ\text{C}$ .

La copolimeri de acid L-glutamic-L-lisină, având o conformație parțial dezordonată și parțial  $\alpha$ -elicoidală [63], viteza reacției de schimb izotopic corespunde cu datele obținute prin metoda dispersiei optice rotatorii [37, 38, 56, 57].

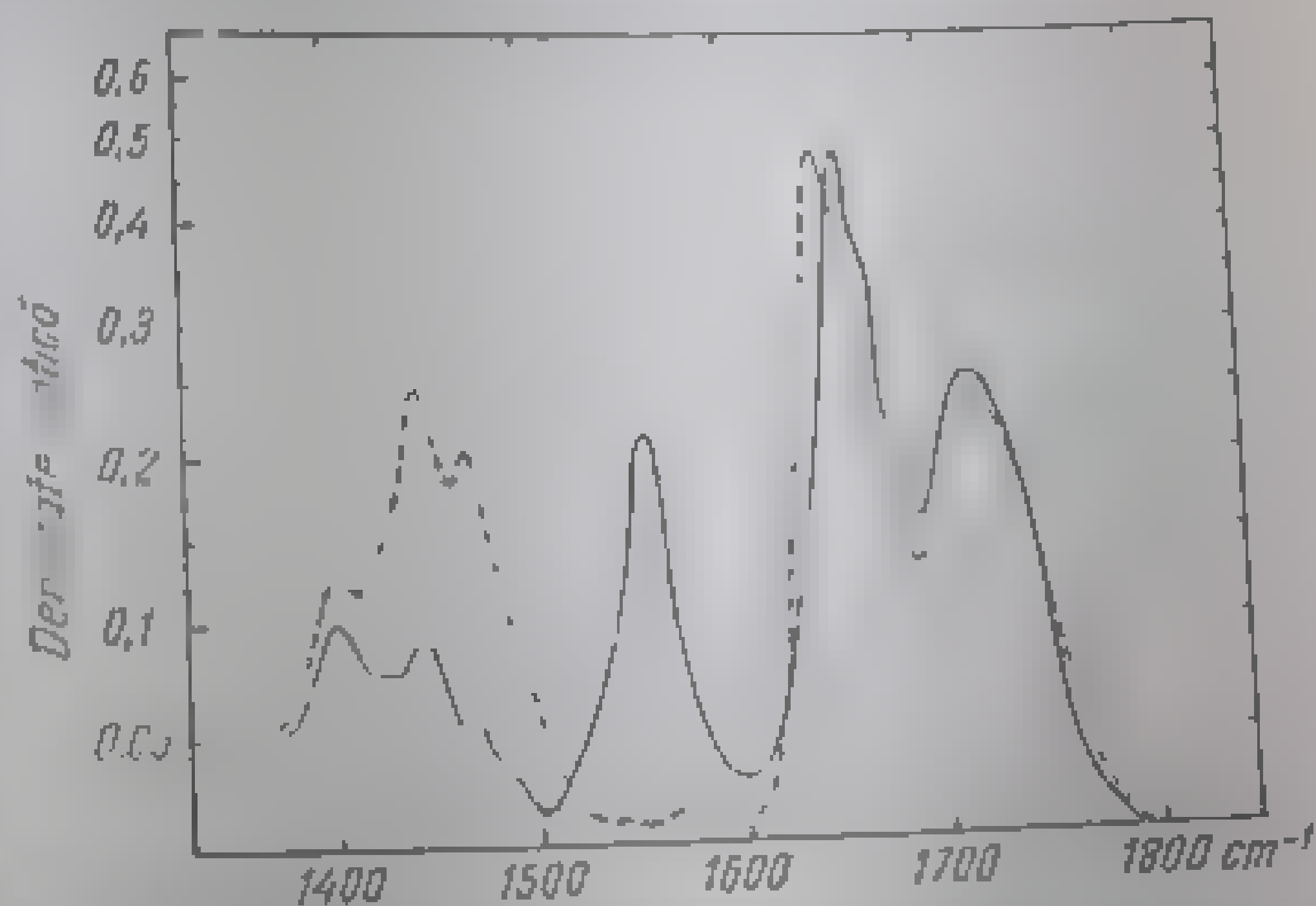


Fig. III.111. Spectrul infraroșu al acidului poli- $\alpha$ -L-glutamic: lină continuă — nemodificat, lină interuptă — complet deuterat (5% în 1:1  $\text{D}_2\text{O}$ -dioxan) [57].

## BIBLIOGRAFIE

1. Nenitescu, C. D., *Tratat elementar de Chimie Organică*, Vol. II, ed. 1, București, Editura tehnică, 1958, p. 364.
2. Keegle, R. J., Greenstein, J. P., Winitz, M., Birnbaum, S. M., McGallum, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 5708.
3. Fuson, N., Josien, M. L., Powell, R. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1.
4. Duncanson, L. A., *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1753.
5. Thompson, H. W., Nicholson, D. L., Short, L. N., *Disc. Faraday Soc.*, **9**, 1950, p. 222.
6. Bellamy, L. J., *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londra, Methuen Co., 1959, p. 238.
7. Lenormant, H., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1916, p. 327.
8. Randall, H. M., Fuson, N., Fowler, R. G., Dargatzis, J. R., *Infrared Determination of Organic Structures*, New York, Van Nostrand, 1919.

9. Ehrlich, G. H., Sutherland, G. B. B. M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5209.
10. Blockman, H., Muso, H., Chem. Ber., **89**, 241, 1956.
11. Nakagishi, Koji, Infrared Absorption Spectroscopy - Practical - San Francisco, Holden-Day, Inc., 1962, p. 197.
12. Lenormant, H., Compt. Rend., **232**, 1951, p. 2016.
13. Gore, R. C., Barnes, R. B., Petersen, E., Anal. Chem., **21**, 1949, p. 382.
14. Jones, L. H., McLaren, J. Chem. Phys., **22**, 1954, p. 1796.
15. Nakagawa, T., Mizushima, S., J. Chem. Phys., **21**, 1953, p. 2195.
16. Wright, N., J. Biol. Chemistry, **127**, 1939, p. 137.
17. Darmon, S. E., Sutherland, G. B. B. M., Tristram, G. R., Blochim. J., **42**, 1942, p. 508.
18. Flynn, E. H., Hinman, J. W., Caron, E. L., Wolf, D. O., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 5867.
19. Shoemaker, D. P., Barleau, R. E., Donohue, J., Chia-Siu, Acta, Cryst (Copenhagen) **6**, 1953, p. 241.
20. Ellenhogen, E., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1953, p. 363.
21. Mizushima, S., Quagliano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4870.
22. Serl, N. D., Mizushima, S., Curran, C., Quagliano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 211.
23. Sweeny, D. M., Mizushima, S., Quagliano, J. V., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6521.
24. Cotton, F. A., The Infrared Spectra of Transitional Metal Complexes. In: J. Lewis, R. G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, New York, Interscience Publ., 1960.
25. Chatt, J., Duncanson, L. A., Venanzi, L. M., J. Chem. Soc., 1956, p. 2712.
26. Movus, L. M., Bush, D. H., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5178.
27. Blout, E. R., Linsley, S. G., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1946.
28. Astbury, W. T., Dalglish, C. E., Darmon, S. E., Sutherland, G. B. B. M., Nature **162**, 1948, p. 596.
29. Thompson, H. W., Nicholson, D., Short, L. N., Trans. Faraday, Soc. **9**, 1950, p. 222.
30. Bellamy, L. J., et al [3], p. 223.
31. Ellenhogen, L., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 363, 366, 369.
32. Asai, M., Tsuboi, M., Shimanouchi, T., Mizushima, S., J. Phys. Chem. **59**, 1955, p. 322.
33. Mizushima, S., Tsuboi, M., Shimanouchi, T., Asai, M., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 6003.
34. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Sugita, T., Kato, T., Ito, E., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 1330.
35. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Sugita, T., Kato, T., Matoga, N., Souda, R., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 1952, p. 1946.
36. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Sugita, T., Kato, T., Matoga, N., Souda, R., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 1946.
37. Mizushima, S., Tsuboi, M., Shimanouchi, T., Sugita, T., Yoshida, K., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 2479.
38. Suck, D., Protein Structure, New York, Academic Press, 1961, p. 208.
39. Blout, E. R., Bradburg, J. H., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 413.
40. Blout, E. R., Infrared Light absorption. In: E. A. Braude, J. G. N. Smith, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, 1961, p. 191.
41. Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **83**, 1961, p. 712.
42. Baudras, A., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 191.

12. Pauling, L., Corey, R. B., Brauson, H. R., Proc. Natl. Acad. Sci., U.S., 37, 1951, p. 205.
13. Neutiescu, C. D., citat [1], p. 139.
14. Elliott, A., Ambrose, E. J., Proc. Roy. Soc., Londra, A 205, 1951, p. 17; A 206, 1951, p. 206; A 208, 1951, p. 15; A 211, 1952, p. 101.
15. Elliott, A., Ambrose, E. J., Robinson, C., Nature 166, 1950, p. 191.
16. Elliott, A., Nature 170, 1952, p. 1066.
17. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 6191.
18. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 197.
19. Blout, E. R., Lenormant, H., Nature, 179, 1957, p. 960.
20. Pisman, G. D., Blout, E. R., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 2262.
21. Mizushima, S., Shimanouchi, T., Tsuboi, M., Souda, R., J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p. 270.
22. Lenormant, H., Blout, E. R., Nature, 172, 1953, p. 770.
23. Linderstrom-Lang, K., Chem. Soc., Londra, Spec. Publ. nr. 1, din citat [8].
24. Berger, A., Linderstrom-Lang, K. U., Arch. Biochim. Biophys., 69, 1957, p. 106.
25. Haggis, C. H., Biochim. Biophys. Acta 23, 1957, p. 491.
26. Fraser, R. D. B., McRea, T. P., J. Chem. Phys., 28, 1958, p. 1120.
27. Blout, E. R., de Loze C., Asafarian, A., J. Amer. Chem. Soc., 83, 1961, p. 1895.
28. Schildkraut, C. L., Scheraga, H. A., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 58.
29. Hermans, Jr., J., Scheraga, H. A., J. Amer. Chem. Soc., 82, 1960, p. 5156.
30. Elliott, A., Nature 170, p. 1066; Elliott, A., Proc. Roy. Soc., Londra, A 226, 1954, p. 408.
31. Lenormant, H., Ann. Chim., 12, (5), 1950, p. 459.
32. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1956, p. 197.
33. Blout, E. R., Idelson, M., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1958, p. 1909.

## CAPITOLUL 12

## COMBINAȚII HETEROCICLICE CU CARACTER AROMATIC

În spectroscopie, ca și în chimia organică [1], tratarea separată a combinațiilor heterociclice cu caracter aromatic este justificată de însușirile deosebite ale compuşilor din această clasă<sup>1</sup>. La înlocuirea unei grupe CH din benzen cu un heteroatom (oxigen sau azot), efectul de masă este relativ mic, iar distribuția electronică, factor esențial în determinarea constantelor de forță, este practic aceeași. Spectrele infraroșii ale celor două categorii de compuși prezintă, și ele, multe analogii. Ca și la benzen, substituția în mel este însoțită de absorbții caracteristice, dintre care unele sînt independente de caracterul substituentului; altele, dimpotrivă, sînt supuse efectelor electronice ale acestuia. În sfîrșit, diferența de polaritate dintre moleculele heteroatomice de cinci și șase atomi (determinată de modul deosebit de realizare a sextetului aromatic) se reflectă specific în spectrele infraroșii corespunzătoare.

În cele ce urmează se descriu spectrele de vibrație ale compuşilor fundamentali monoheteroatomici din clasa combinațiilor heterociclice cu caracter aromatic.

<sup>1</sup> Celelalte compuși heterociclici (nearomatici) prezintă analogii cu compușii aromatici corespunzători, alături de care au fost tratați.

## a. Compuși cu inele de cinci atomi monoheteroatomice

Compuși fundamentali din această clasă au un schelet plan, pentagonal; prezența heteroatomului în ciclu determină simetria  $C_{2v}$  a sistemului. Furanul și tiofenul au câte 21 moduri de vibrație; pirolul, care conține un atom în plus, are 24 moduri de vibrație. În fig. III.112 sînt reprezentate cele 21 moduri de vibrație fundamentale în simetria  $C_{2v}$ ; în furan și în tiofen lipsesc modurile  $\nu_9$ ,  $\nu_{13}$  și  $\nu_{21}$  corespunzătoare celor trei grade de libertate ale atomului de hidrogen legat de azot [2-4].

Atribuțiile vibrațiilor fundamentale pentru furan [5], tiofen [6] și pirol [4] sînt redată în tabela III.229.

Tabela III.229

Frecvențe fundamentale ( $\text{cm}^{-1}$ ) în furan, tiofen și pirol

Atribu- ția [4]	Specia	Modul de vibrație	Furan [5]	Tiofen [6]	Pirol [4]	Atribu- ția [4]	Specia	Modul de vibrație	Furan [5]	Tiofen [6]	Pirol [4]
$\nu_8$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3124	3093	3133	$\nu_{12}$	$B_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1181	909	1015
$\nu_7$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	(3124)	2996	3100	$\nu_{13}$	$B_1$	$\beta\text{N}-\text{H}$	—	—	1074
$\nu_{17}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3163	(3093)	(3133)	$\nu_3$	$A_1$	pulsatie inel	995	832	1144
$\nu_{16}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	(3163)	2996	3111	$\nu_{24}$	$B_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	838	(832)	838
$\nu_9$	$A_1$	$\nu\text{N}-\text{H}$	—	—	3400	$\nu_{20}$	$A_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	1030	748	652
$\nu_{15}$	$B_1$	$\nu\text{inel}$	1586	1590	1530	$\nu_{22}$	$B_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	744	710	735
$\nu_6$	$A_1$	$\nu\text{inel}$	1490	1404	1467	$\nu_{19}$	$A_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	660	686	711
$\nu_{14}$	$B_1$	$\nu\text{inel}$	1460	1252	1418	$\nu_{21}$	$B_2$	$\gamma\text{N}-\text{H}$	—	—	565
$\nu_5$	$A_1$	$\nu\text{inel}$	1384	1358	1384	$\nu_{10}$	$B_1$	$\beta\text{inel}$	874	872	867
$\nu_{11}$	$B_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1268	1290	1046	$\nu_1$	$A_1$	$\beta\text{inel}$	720	601	711
$\nu_4$	$A_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1140	1079	1237	$\nu_{23}$	$B_2$	$\gamma\text{inel}$	601	453	649
$\nu_2$	$A_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1067	1032	1076	$\nu_{18}$	$A_2$	$\gamma\text{inel}$	550	565	618

## b. Compuși cu inele de șase atomi monoheteroatomice

Compuși heterociclici cu caracter aromatic cu inele de șase atomi rezultă formal prin înlocuirea cu un atom de azot sau de oxigen a unei grupe  $\text{CH}$  din benzen [1]. Sextetul aromatic, constituit din trei perechi de electroni  $\pi$  (la fel ca în benzen) conferă acestor molecule o structură și comportare asemănătoare cu ale benzenului.

Scheletul compușilor fundamentali, piridina și cationul de piriliu, prezintă o configurație plan hexagonală; prin înlocuirea unei grupe  $\text{CH}$  cu un heteroatom, simetria  $D_{6h}$  a nucleului benzenic se reduce la  $C_{2v}$ , întocmai ca în compuși monosubstituiți ai benzenului. Compuși poliheteroatomici pot avea simetrii intermediare (1,3,5-triazina,  $D_{3h}$ ) sau inferioare [7, 8].

 $C_{2v}$  $C_{2v}$  $D_{3h}$

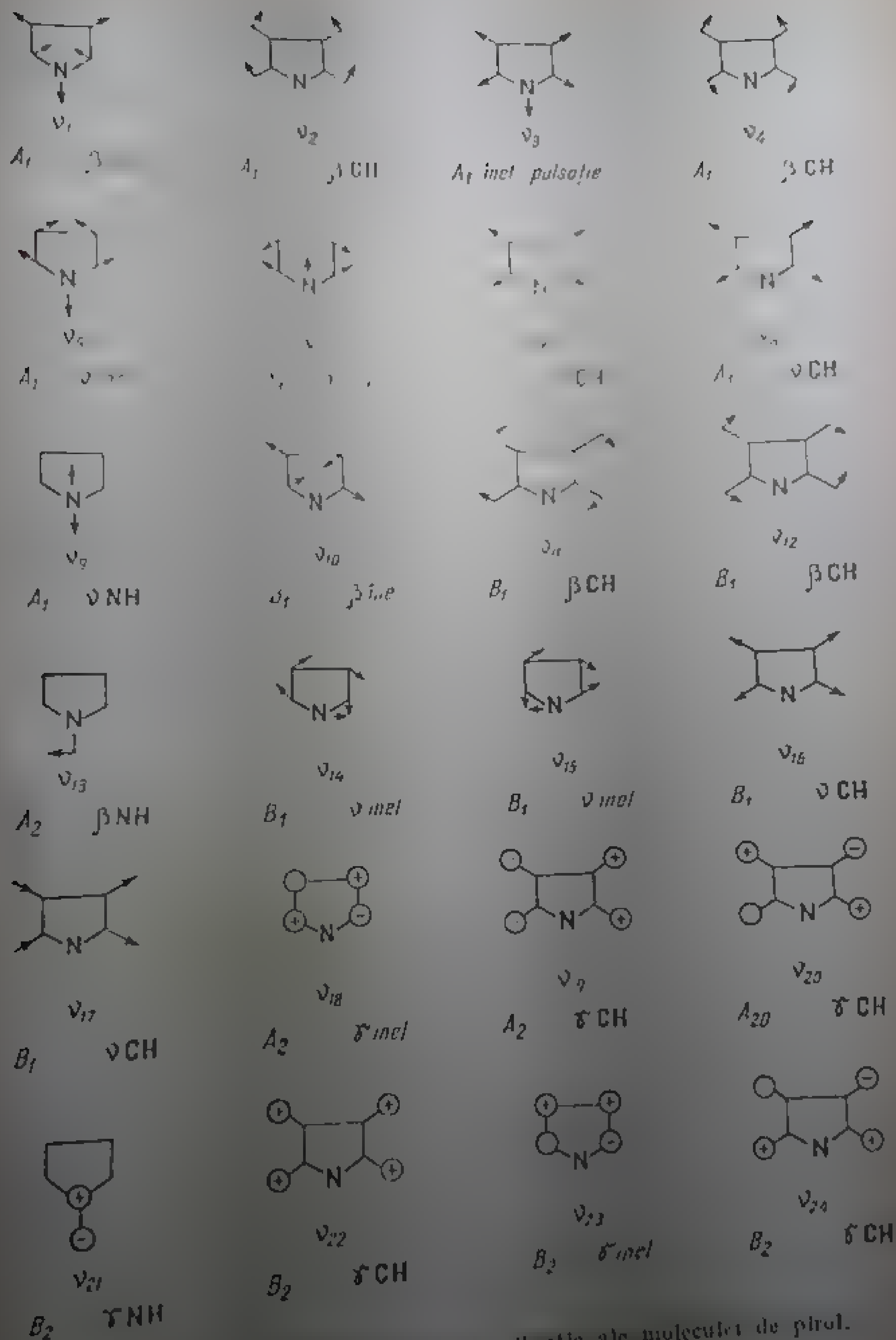


Fig. 111. 112. Modulile normale de vibrație ale moleculei de pirrol.

Piridina și cationul de piriliu posedă o axă de simetrie  $C_{2v}$ , care trece prin heteroatom, și au două planuri de simetrie perpendiculare  $\sigma_{xz}$  și  $\sigma_{yz}$ , a căror intersecție constituie axa  $C_{2z}$ .

Cele 27 moduri de vibrație sînt repartizate astfel: 10  $A_1$ , 9  $B_1$ , 5  $B_2$ , active în infraroșu, și 3  $A_2$  active în Raman; atribuțiile sînt redată în tabela III.230.

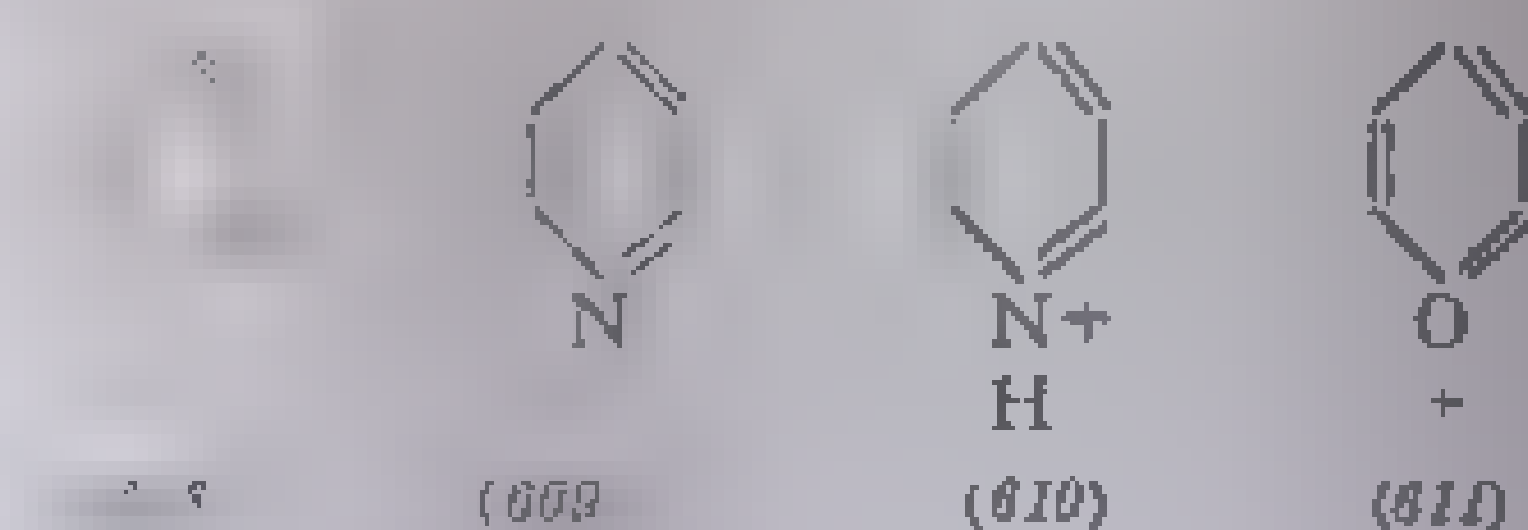
Din tabela III.230 s-au exclus modurile 7a, 9b și 17b care implică vibrațiile hidrogenului suplimentar din benzen. S-au exclus, de asemenea, fundamentalele 10a, 16a și 17a din specia  $A_2$  care sînt active numai în Raman.

Tabela III.230

Freevențe fundamentale ( $\text{cm}^{-1}$ ) în benzen, piridină și cation de piriliu [9]

Atribu- ția	Specia	Modul de vibrație	Benzen	Piri- dină	Piri- liu	Atribu- ția	Specia	Modul de vibrație	Benzen	Piri- dină	Piri- liu
$\nu_2$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3062	3051	3062	$\nu_{15}$	$B_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1147	1148	1170
$\nu_{7b}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3047	3036	3016	$\nu_{18b}$	$B_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1037	1085	1060
$\nu_{13}$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3060	3051	3062	$\nu_{18a}$	$A_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1037	1068	1039
$\nu_{20a}$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3080	3036	3016	$\nu_7$	$A_1$	pulsație inel	992	992	995
$\nu_{20b}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{H}$	3080	3083	3121	$\nu_{12}$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{C}$	1010	1030	1021
$\nu_{8a}$	$A_1$	$\gamma\text{inel}$	1596	1583	1620	$\nu_5$	$B_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	985	942	958
$\nu_{8b}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{C}$	1596	1572	1557	$\nu_{10b}$	$B_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	849	886	850
$\nu_{10a}$	$A_1$	$\nu\text{C}-\text{C}$	1485	1482	1474	$\nu_{11}$	$B_2$	$\gamma\text{C}-\text{H}$	671	700	652
$\nu_{10b}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{C}$	1485	1439	1412	$\nu_{8a}$	$A_1$	$\beta\text{inel}$	606	605	582
$\nu_{14}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{C}$	1309	1375	1387	$\nu_{8b}$	$B_1$	$\nu\text{C}-\text{C}$	606	652	652
$\nu_3$	$B_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1326	1218	1216	$\nu_4$	$B_2$	$\gamma\text{inel}$	702	749	779
$\nu_{9a}$	$A_1$	$\beta\text{C}-\text{H}$	1178	1218	1216	$\nu_{16b}$	$B_2$	$\gamma\text{inel}$	405	405	400

Analogia vibrațională dintre benzen și piridină se extinde și la cationul de piriliu [9]. În seria benzen, piridină, cation de piridiniu, cation de piriliu, se observă o creștere a frecvențelor de deformare  $\delta\text{C}-\text{C}$ ,  $\gamma\text{C}-\text{C}$  și  $\delta\text{C}-\text{H}$  și o scădere a frecvențelor de deformare  $\gamma\text{C}-\text{H}$ .



Vibrațiile  $\nu_{10a}$ ,  $\nu_{10b}$ ,  $\nu_{14}$ ,  $\nu_{16b}$  din inel, 8a, 8b, 19a și 19b, degenerate și interzise în seria benzil, din restul benzenui ( $D_{6h}$ ) sînt active la monoalchil benzeni (tabela III.231). În seria benzil, frecvențele componentelor a și b este de 0—10  $\text{cm}^{-1}$ . În seria compasdin heterociclică cu simetrie  $C_{2v}$ , distanța între benzil  $\nu_{10a}$  și  $\nu_{10b}$  este monoton în seria (608)—(611) cu 0, 11, 30, 63  $\text{cm}^{-1}$ . În sărurile de piridiu,  $\Delta\nu$  este cel mai mare.

În piridină, intensitățile benzilor  $\nu_{8a}$  și  $\nu_{10a}$  sînt mai mari decît ale benzilor  $\nu_5$  și  $\nu_{11}$ , în timp ce în cationul de piriliu raportul este invers.

Vibrațiile  $\nu_{10a}$  și  $\nu_{10b}$ , degenerate în benzen, se scindează de asemenea; în seria (608)—(611) distanța dintre cele două componente crește de la 17  $\text{cm}^{-1}$



în piridină (fig. III. 113a) la  $108\text{ cm}^{-1}$  în cationul de piriliu [9] (fig. III.113 b) (tabela III.230).

*Chinolina*. Spectrul de vibrație al chinolinei (612) [10, 11] și al derivaților substituiți [12] a fost interpretat prin analogie cu naftalina și benzoniul *ortho*-disubstituiți.



În regiunea  $1500-1620\text{ cm}^{-1}$  apar opt benzi din care nouă le active (vC=C) [11]. Valoarea de absorbție  $\epsilon$  și intensitatea  $S$  a  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  la  $1700\text{ cm}^{-1}$  depind de natura și poziția substituenților [12, 13].

În chinolină, au fost înregistrate următoarele frecvențe ( $\text{cm}^{-1}$ ) și intensități aparente ( $\epsilon^{(a)}$ ):

1622 (25), 1598 (35), 1576 (10), 1506 (110), 1437 (10),  
1453 (10), 1435 (15), 1396 (15), 1374 (25).

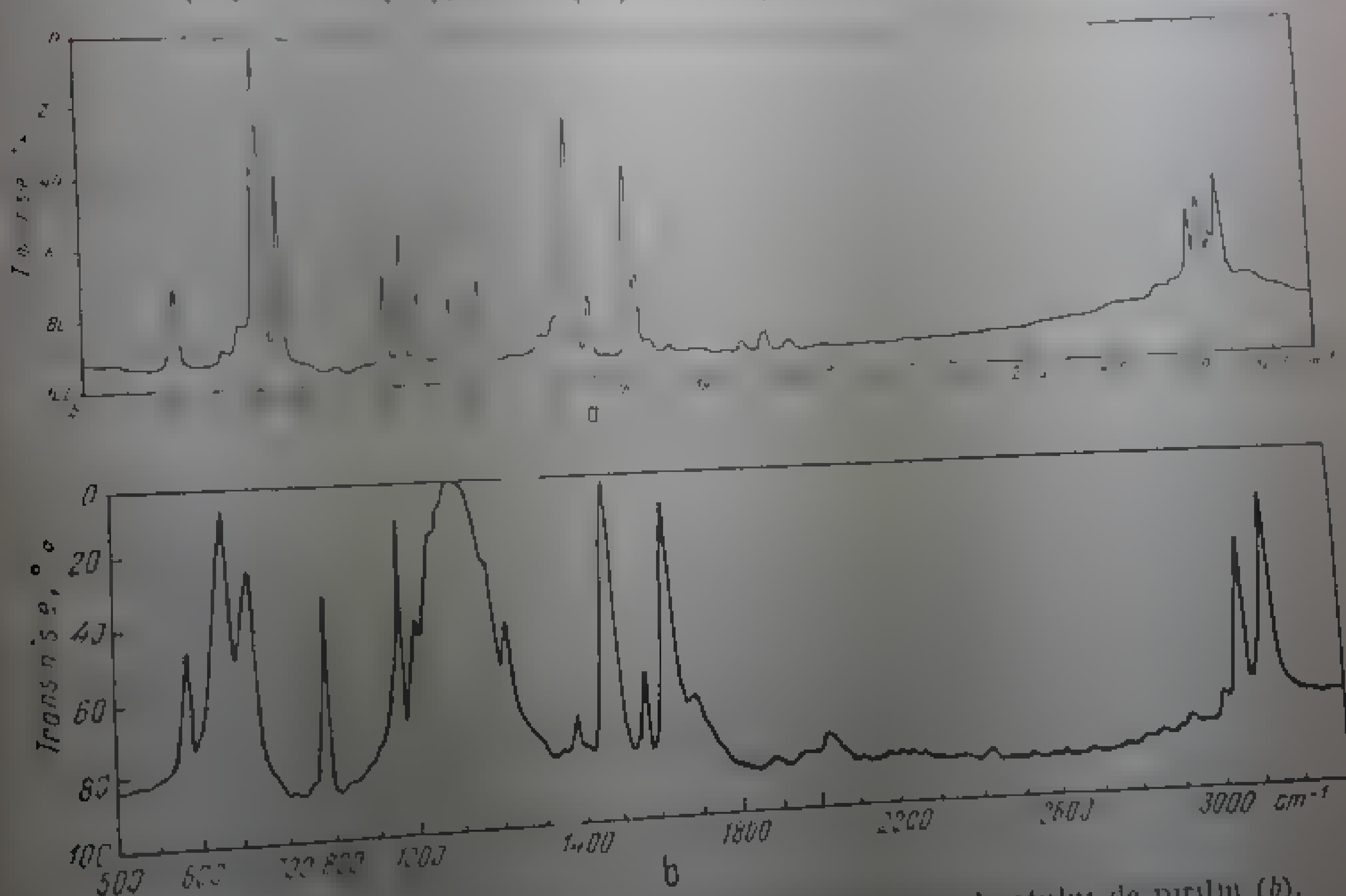
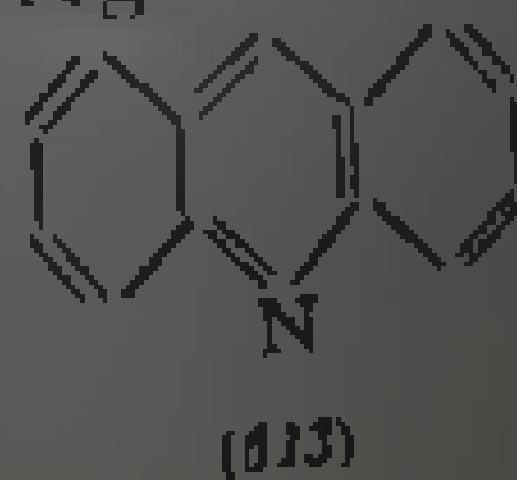


Fig. III. 113. Spectrul infraroșu al piridinei (a) și al percloratului de piriliu (b).

*Acridina și derivați*. Spectrele acridinei (613) și ale derivaților substituiți [14] prezintă trei benzi în regiunea  $\nu_{\text{CH}}$ , și anume la  $3030 \pm 10$ ,  $3066 \pm 7$  și  $3077 \pm 7\text{ cm}^{-1}$ .



Sînt caracteristice trei benzi (de combinații sau armonice) care apar în regiunea  $\nu_{\text{C-H}}$  saturat la  $2950 \pm 10$ ,  $2917 \pm 3$  și  $2848 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ .

În regiunea  $1360 - 1630 \text{ cm}^{-1}$  acridinele prezintă un număr de 7 - 9 benzi cu intensități apreciabile, ale căror poziții și intensități variază cu caracterul și poziția substituenților din inelul heterociclic. Frecvențele medii ale celor șapte benzi din acridine substituite în poziția 9 sînt următoarele:

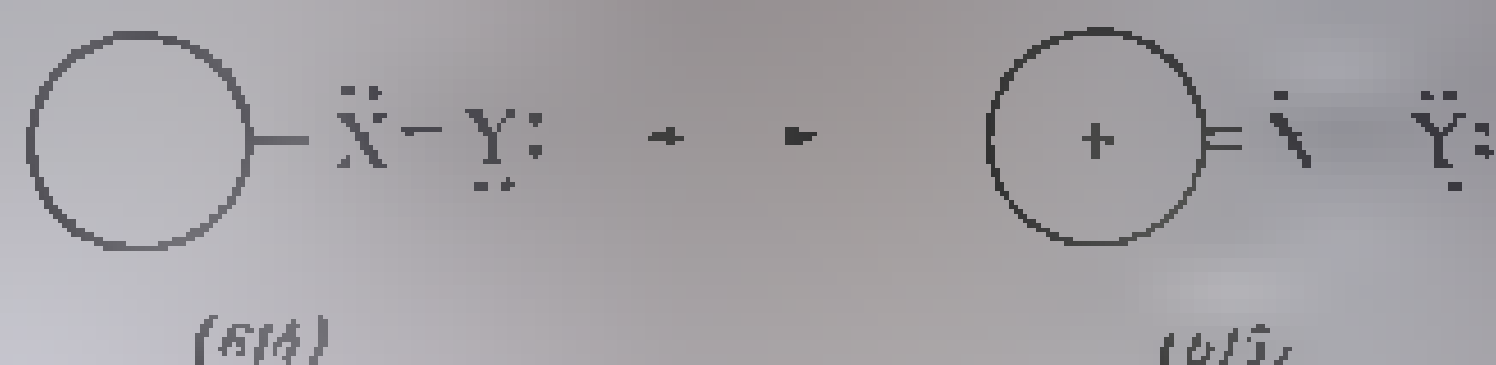
$1628 \pm 3$ ,  $1603 \pm 7$ ,  $1546 \pm 2$ ,  $1519 \pm 1$ ,  $1461 \pm 2$ ,  $1434 \pm 3$  și  $1397 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  [14, 15].

Vibrația de pulsație a inelului produce două benzi caracteristice în jurul frecvenței de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

### c. Efectul inelului heterociclic asupra vibrațiilor grupei funcționale

În sistemele heterociclice cu caracter aromatic, electronii  $\pi$  ai sextetului aromatic se conjugă cu electronii  $p$  sau  $\pi$  ai grupei funcționale. Modificarea ordinului legăturilor din grupa funcțională, deci și modificarea frecvenței (față de aceeași grupă funcțională legată de un inel benzenic) reflectă capacitatea de donor sau acceptor de electroni a inelului heterociclic.

Menținînd constantă grupa funcțională, de exemplu COR, CHO, COOR, COOH, și variînd inelul heterociclic se constată că inelele de cinci atomi (614) sînt donoare de electroni și favorizează deplasările spre structura (615), mic-



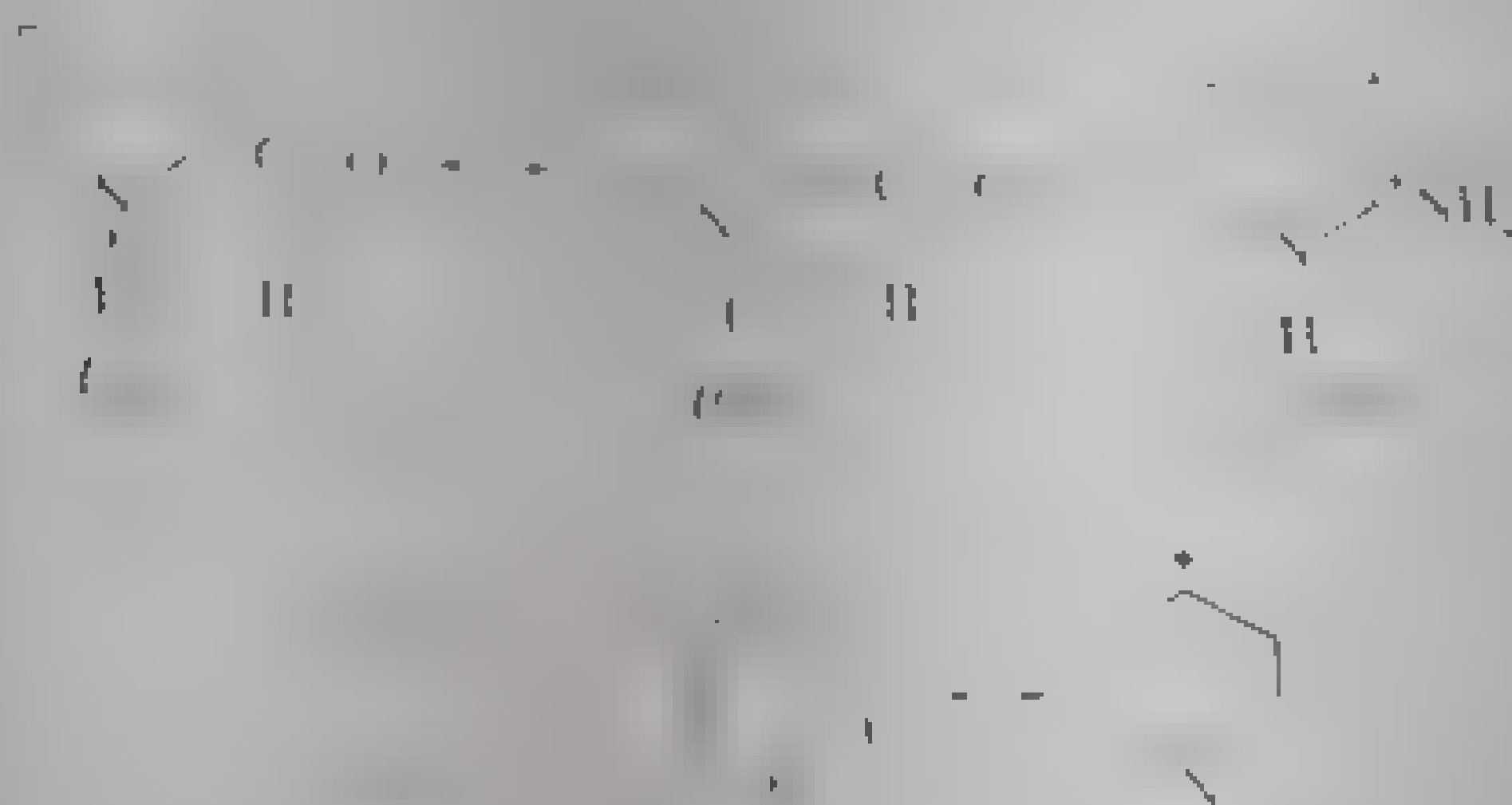
șorînd frecvențele  $\nu(\text{C-X})$  ale de șase atomi măresc frecvența, deci sînt acceptoare de electroni. Se observă o gradație a deplasării în funcție de electronegativitatea heteroatomului în ambele cazuri.

Diferența în comportare se datorește repartizarea electronice deosebite din cadrul de cinci atomi în comparație cu cele de șase atomi. În ciclul de cinci atomi (616), heteroatomul are o polaritate pozitivă (o contribuție mai mare a structurii de rezonanță cu cinci electroni în pozițiile 2,5).



Contribuția structurilor (616a) și (616b) crește în ordinea O, N, S, paralel cu mășorarea electronegativității heteroatomului. Caracterul donor de electroni al inelului se va manifesta, deci, în pozițiile  $\alpha$  mai puternic decît în  $\beta$  și în ordine crescîndă la heterocicli cu O, N și S. Ordinul legăturilor mul-

tiple din grupa funcțională scade, și o dată cu aceasta scade și frecvența acestor legături (617a).



Substituenții J și K (OH, NH<sub>2</sub>) au efect  $-I$  și  $-M$ , cresc densitatea de electroni prin structuri de tipul (618).

În compuși heterociclici cu inel de șase atomi (619), heteroatomul provoacă, prin efect  $-I$  și  $-M$ , o scădere de electroni generală, mai accentuată în pozițiile  $\alpha$  și  $\gamma$  (619a, 619b). Efectul atrăgător de electroni al inelului asupra grupei funcționale se exercită cu tărie diferită în pozițiile  $\alpha$  și  $\gamma$  față de poziția  $\beta$ . Într-adevăr, față de compuși analogi din seria benzenului, la compuși heterociclici cu inel de șase atomi, substituiți cu grupele ClO, COCH<sub>3</sub>, COOR, s-a observat o creștere de 6–20 cm<sup>-1</sup> a frecvenței vibrațiilor legăturilor duble din grupele funcționale; efectul este mai pronunțat la compuși substituiți în pozițiile  $\gamma$  decât în pozițiile  $\beta$  [2, 7, 16, 17].

## BIBLIOGRAFIE

1. Nenitescu, C. D., *Tratat elementar de Chimie Organică*, Vol. II, ed. 4, București, Editura tehnică, 1958, p. 582.
2. Katritzky, A. R., *Quarterly, Revs.* 13, 1959, p. 353, lit. citată.
3. Katritzky, A. R., Ambler, *Infrared Spectra*, în: Katritzky, A. R. *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, New York, Academic Press, 1963, p. 200.
4. Lord, R. C., Miller, F. A., *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 328.
5. Bak, B., Brodersen, S., Hansen, L., *Acta Chim. Scand.*, 9, 1955, p. 719.
6. Waddington, G., Knowlton, J. W., Scott, D. W., Oliver, G. D., Todd, S. S., Hubbard, W. N., Smith, J. C., Huffman, H. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 797.
7. Katritzky, A. R., citat [3], p. 293.
8. Lancaster, J. E., Stamm, R. E., Colthup, N. B., *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 155.

9. Balaban, A. T., Mateescu, Gh. D., Ellan, M., *Tetrahedron*, **18**, 1962, p. 1083.
10. Chioboli, P., Bertoluzza, A., *Ann. Chim. Roma*, **49**, 1959, p. 215.
11. Luther, H., Mootz, D., Radwitz, F., *J. prakt. Chem.*, **5**, 1958, p. 212.
12. Katritzky, A. R., Jones, R. A., *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2042.
13. Katritzky, A. R., citat [3], p. 296.
14. Mantsch, H., *Studii Chimice și spectrale în clasa aerilinelor*, Tază de disertație, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj, 1963.
15. Ionescu, M., Mantsch, H., Goia, I., *Chem. Ber.*, **96**, 1963, p. 1720.
16. Katritzky, A. R., Monro, H. M., Beard, J. A. T., Dearnaley, D. B., Earl, N. J., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2182.
17. Katritzky, A. R., *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2067.

## ANEXE











## COLECȚII ȘI CATALOGHE DE SPECTRE INFRAROȘU

1. DMS - Dokumentation der Molekül-Spektroskopie. Handlochkartei und Stichlochkartei mit Substanzkarten und Literaturkarten. Weinheim/Bergstr., Verlag Chemie GmbH, Londra, Butterworth & Co. Ltd.
2. Wyandotte - ASTM Punched Card Index, Wyandotte - ASTM (American Society for Testing Materials), Philadelphia.
3. Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra- STP 331 and STP 331-A, ASTM, Philadelphia.
4. Sadler Catalogue of Standard Spectra, The Sadler Research Laboratories, Philadelphia.
5. API Cards: American Petroleum Institute, Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh. API data Distribution Office, A and M Press, College of Texas, College Station, Texas.
6. IRSCOT: Infrared Structural Correlation Tables and Cards Londra, Heyden & Son, Ltd.
7. Coblentz Society Cards: C/O Perkin-Elmer, Co., Norwalk, Connecticut.
8. Herschenson, H. M. Infrared Absorption Spectra. Vol. 1, Index for 1945-1957, Vol. 2, Index for 1958-1962, Londra, Academic Press, 1959, 1964.
9. IRDC Cards: Infrared Data Comitee of Japan, Tokyo, Nankodo Co., Hrauck, Co.
10. An Index of Published Infrared Spectra, Ministry of Aviation, Londra, H. M. Stationary Office, 1964.
11. Holmbeck, J., Stronf, O. Spectral data and physical constants of alcohols, Londra, Heyden & Son, Ltd.

57

ANALIZĂ

# SPECTRE RAMAN

La iradierea unei substanțe cu radiații monocromatice din vizibil sau ultraviolet o mică parte (cca. 0,1%) din energia incidentă este difuzată în toate direcțiile prin interacțiunea cu moleculele sau atomii substanței. Această difuzie este de natură elastică, energia incidentă este egală cu energia difuzată. În spectrograme și provenenă apariția unei linii relativ intense având frecvența  $\nu_0$  a radiației incidente; acestă se numește *linie Rayleigh*, *linie nepplasată* sau *linie centrală* etc. Diferența dintre frecvența incidentă și cea difuzată este datorată prin tranziții electronice de o durată extrem de scurtă, provocate de interacțiunea cu câmpul electric al fotonului incident. Dacă cuante sunt recombinat în starea inițială, diferența dintre frecvența incidentă și cea difuzată este însă felul de interacțiune cu câmpul electric al fotonului incident, care a absorbit fotonul va avea o energie mai mică decât cuanta inițială. În spectru se înregistrează o nouă linie, deplasată la frecvență mai joasă; diferența dintre frecvența liniei excitatoare (Rayleigh) și frecvența liniei deplasate este egală cu  $h\nu_0$  sau  $h\nu$  sau relației moleculare excitată. Linia deplasată se numește *linie Stokes*. Se mai poate întâmpla ca fotonul incident să înclină o moleculă într-o stare de vibrație sau de rotație excitată, care în momentul ciocnirii trece în stare normală, în acest caz se emite o cantitate de energie mai mare decât a cuantelor inițiale. În spectru se înregistrează o altă linie, *linia anti-Stokes*, deplasată la o frecvență mai înaltă. În acest caz, de asemenea, diferența dintre frecvența liniei Rayleigh și frecvența liniei deplasate este egală cu frecvența vibrației sau rotației moleculare excitată. Intensitatea liniilor anti-Stokes este mult mai mică, deoarece la temperatura obișnuită numărul moleculelor aflate în stări excitată este extrem de mic. Ansamblul liniilor menționate constituie Spectrul Raman al substanței (fig. 1).

Difuziunea combinată a luminii, prevăzută teoretic de Smekal în 1923, a fost descoperită experimental, la lichide, de către Raman, în 1928. În același an, Landsberg și Mandelștam au semnalat efectul Raman la cristale. Primele încercări de a pune în evidență acest efect în gaze (Rocard și Gouanès, 1928) nu au dat rezultate din cauza intensității mici a luminii în această stare fizică.

Difuziunea combinată a luminii poate fi considerată ca un proces de ciocniri între foton și atomii moleculelor iradiate, prin analogie cu efectul Compton. Dacă se notază:  $h\nu_0$  - energia cuantelor inițiale,  $M$  - masa moleculei,  $p_0$  - viteza și  $L_0$  - starea de energie a moleculei înainte de ciocnire și ca  $h\nu'$ ,  $p$  și  $L$  - aceleași câșturi după ciocnire, conform legii conservării energiei și impulsului s-a poate scrie:

$$h\nu_0 + \frac{M_0^2}{2} = h\nu' + \frac{M^2}{2} \quad (1)$$

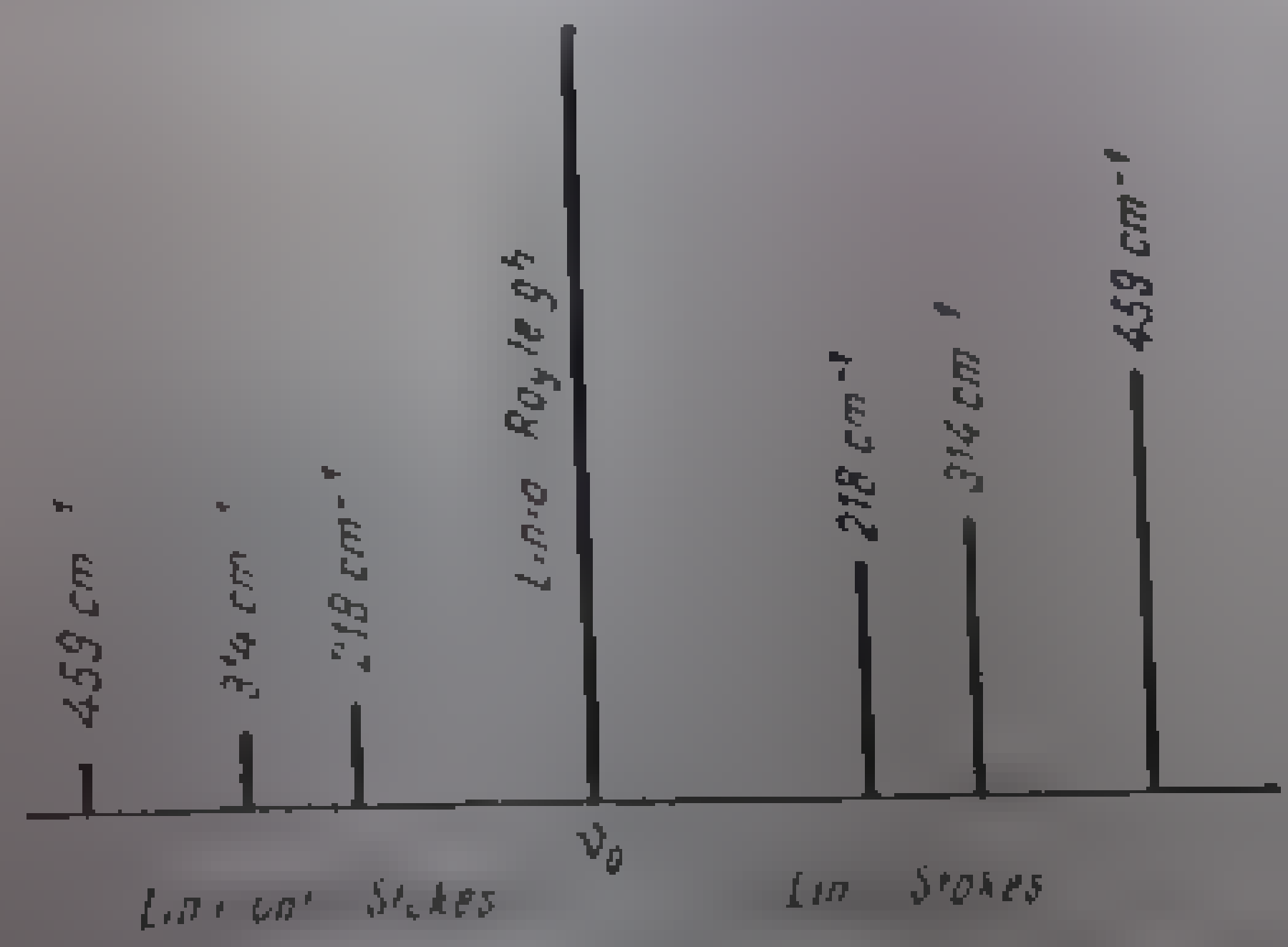


Fig. 1. Reprezentarea schematică a spectrului Raman al tetracyanurii de carbon

Ținând seamă că în condițiile date (masa moleculei este mult mai mare decât masa fotonului) energia cinetică a moleculei rămâne practic aceeași, ecuația (1) se poate reda în forma simplificată:

$$h\nu'_0 + E_m = h\nu' + E_n. \quad (2)$$

Frecvența luminii difuzate este independentă de unghiul de împrăștiere. Deplasarea față de linia excitatoare este:

$$\Delta\nu' = \nu'_0 - \nu = \frac{E_n - E_m}{h}. \quad (3)$$

Utilizând numărul de undă, relația (3) devine:

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu = \frac{E_n - E_m}{hc} \equiv \nu_{nm} \quad (4)$$

unde  $\nu_{nm}$  este frecvența Raman. Când  $E_n = E_m$ , atunci  $\nu_{nm} = 0$ ; ciocnirea este elastică și are loc difuziunea simplă a luminii care provoacă apariția liniei Rayleigh. Când  $E_n > E_m$ , atunci  $\nu_{nm} > 0$ ; ciocnirea este neelastică și fotonul împrăștiat are o energie mai mică. Linia corespunzătoare, aflată la o frecvență mai mică, este o linie Stokes. Pentru  $E_n < E_m$ ,  $\nu_{nm} < 0$ ; ciocnirea este supraelastică deoarece molecula cedează o parte din energia sa fotonului împrăștiat. Linia corespunzătoare aflată la o frecvență mai mare decât linia Rayleigh, este o linie anti-Stokes. Ciocnirile supraelastice sînt mult mai puțin probabile deoarece la temperatura normală există extrem de puține molecule în stare excitată. Intensitatea liniilor anti-Stokes este deci mult mai slabă. De altfel, față de linia Rayleigh, relativ intensă, chiar liniile Stokes au o intensitate mică, deoarece din lumina împrăștiată numai circa 0,1% provine din ciocniri neelastice.

Regulile de selecție ale spectrelor Raman sînt deosebite de regulile de selecție ale spectrelor infraroșii. Difuziunea combinată a luminii este posibilă numai cînd modul de vibrație sau de rotație moleculară este însoțit de o variație a polarizabilității moleculei. Datorită acestei deosebiri între regulile de selecție, se întîmplă de multe ori ca un mod de vibrație activ în infraroșu să fie inactiv în Raman și invers. În cazul moleculelor cu centru de simetrie nu există coincidențe în activitatea modurilor de vibrație în cele două spectre. Aceasta este totuși exclusiunii mutuale menționată la p. 94. Rezultă că un studiu complet al vibrațiilor și rotațiilor moleculare se poate face numai prin utilizarea ambelor metode.

Intensitatea liniilor Raman depinde de polarizabilitatea moleculei; ea este proporțională cu puterea a patra a intensității radiației de excitare. Intensitatea absolută a unei linii Raman nu se poate calcula printr-o expresie simplă de forma relației Lambert-Beer. Este important de reținut că în efectul Raman radiațiile împrăștiate sînt întotdeauna mai multe

decît cele care sînt absorbite. Secțiunea de polarizare a unei linii Raman este caracterizată de factorul de depolarizare  $\rho_n$  care se poate defini ca raportul dintre intensitatea  $I_\pi$  a radiației polarizate paralel

cu direcția de proveniență a radiației de excitare și intensitatea  $I_\perp$  a radiațiilor polarizate perpendicular pe aceeași direcție. Dacă radiația de excitare este naturală (nepolarizată), factorul de depolarizare  $\rho_n$  are valori cuprinse între 0 și 6/7. Linile Raman corelate cu o vibrație

pure nu este total simetrică au un factor de depolarizare  $\rho_n = 6/7$ . Linile corelate cu o vibrație total simetrică au un factor de depolarizare mai mic decît 6/7, apropiindu-se în unele cazuri

de zero. În fig. 2 este redat spectrul Raman al tetraclorurii de carbon excitat de linia mercur, polarizată orizontal (curba 1) și vertical (curba 2).

În spectrul Raman al tetraclorurii de carbon se manifestă puternic la liniile  $\Delta\nu = \pm 458 \text{ cm}^{-1}$ , în timp ce liniile  $\Delta\nu = \pm 218 \text{ cm}^{-1}$  și  $\Delta\nu = \pm 218 \text{ cm}^{-1}$  nu sînt influențate. În multe cazuri, simetria în molecule complexe a fost făcută prin determinarea

simetriei în spectrul Raman. În cazul moleculelor complexe simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman.

În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman. În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman.

În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman. În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman.

În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman. În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman.

În cazul moleculelor complexe, simetria s-a determinat de obicei în combinație aparținând și cu intensități foarte mici ale liniilor Raman.



Posibilitatea obținerii spectrului Raman al unei substanțe este limitată de anumite proprietăți ale substanței; astfel, nu pot fi studiate pe această cale substanțele colorate și posibila efectul Tyndall.

Rămânerea în urmă a spectroscopiei Raman, în ceea ce privește răspândirea ei, se datorește, aproape exclusiv, dificultăților de ordin tehnic în construirea aparatelor. În ultimul

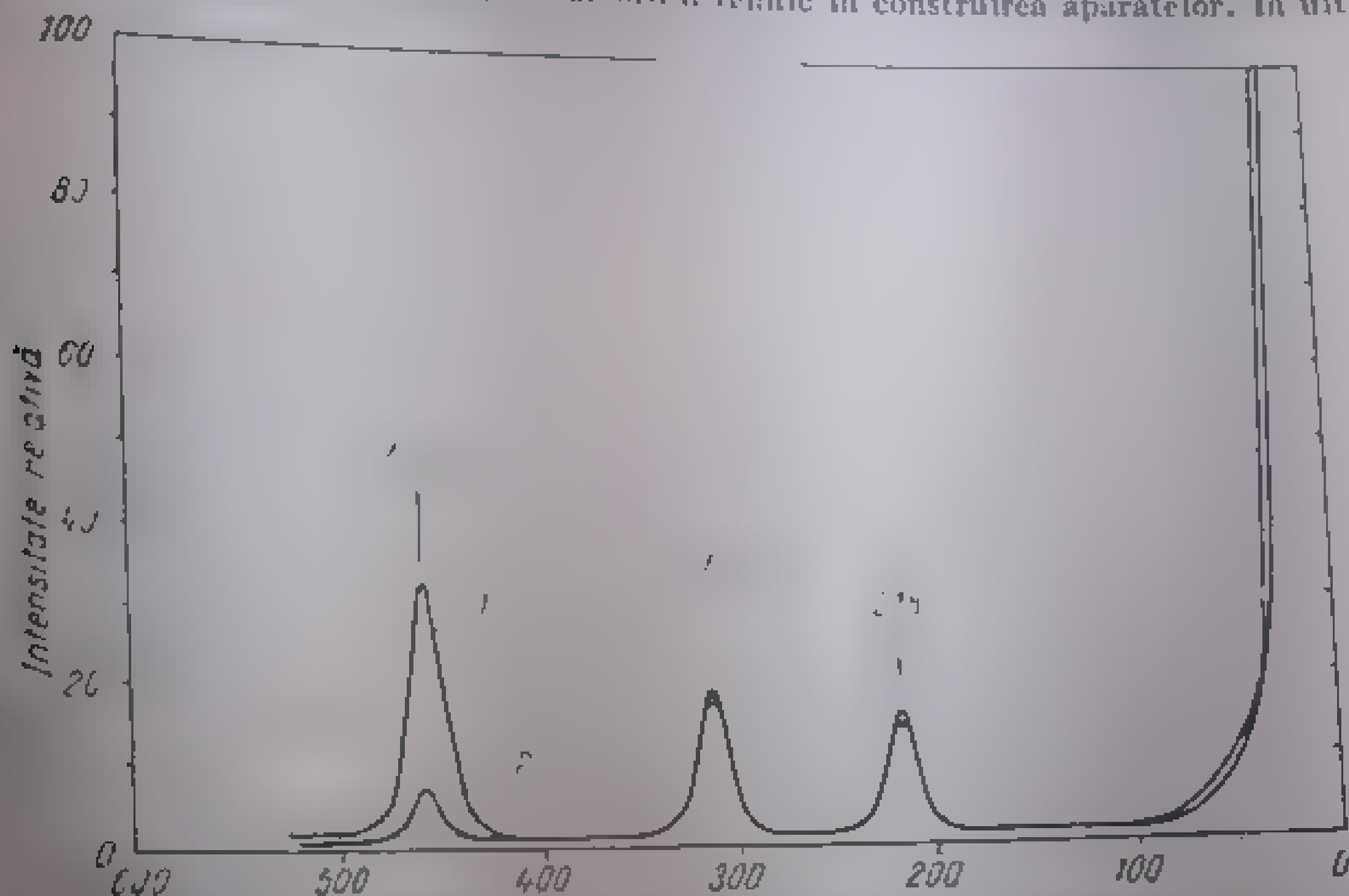


Fig. 2. Spectrul Raman al tetraclorurii de carbon. (Sînt înregistrate numai liniile Stokes).

timp s-au înregistrat progrese remarcabile în acest domeniu și industria specializată livrează o serie de aparate cu performanțe din ce în ce mai bune. Schema de principiu a unui spectro-metru Raman este redată în fig. 3. Sursa 1 iradiază proba aflată în tubul 2 prin intermediul filtrului 3. Radiațiile împrăștiate într-o direcție perpendiculară pe direcția de incidență a radiației de excitație sînt analizate într-un sistem spectrometric 4. Înregistrarea spectrelor se poate face pe placă foto-grafică sau fotoelectric (cu ajutorul unui fotomultiplicator). Pentru o iradierație mai puternică sursa 1 (care este de obicei o lampă cu vapori de mercur înconjurată în spirală tubul probei 2 formînd în jurul acestuia un cilindru concen-tric). Tubul 2 este și el un cilindru concen-tric cu celelalte două. Rolul acestui filtru este să transmită numai linia excitatoare și să mențină proba la o temperatură constantă. Deoarece inten-sitatea radiațiilor împrăștiate este pro-portională cu puterea a patra a frecvenței sursă utilizează, în măsura posibilităților (determinate de proprietățile spectrale ale probei), liniile albastră (4358 Å), violetă (4047 Å) sau verde (5461 Å) ale vaporilor de mercur. În ultimul timp se utilizează, cu mult succes, ca surse pentru spectroscopia Raman LASER-ul care excitează în înălțimea celor două condiții esențiale: intensitate și monocromaticitate.

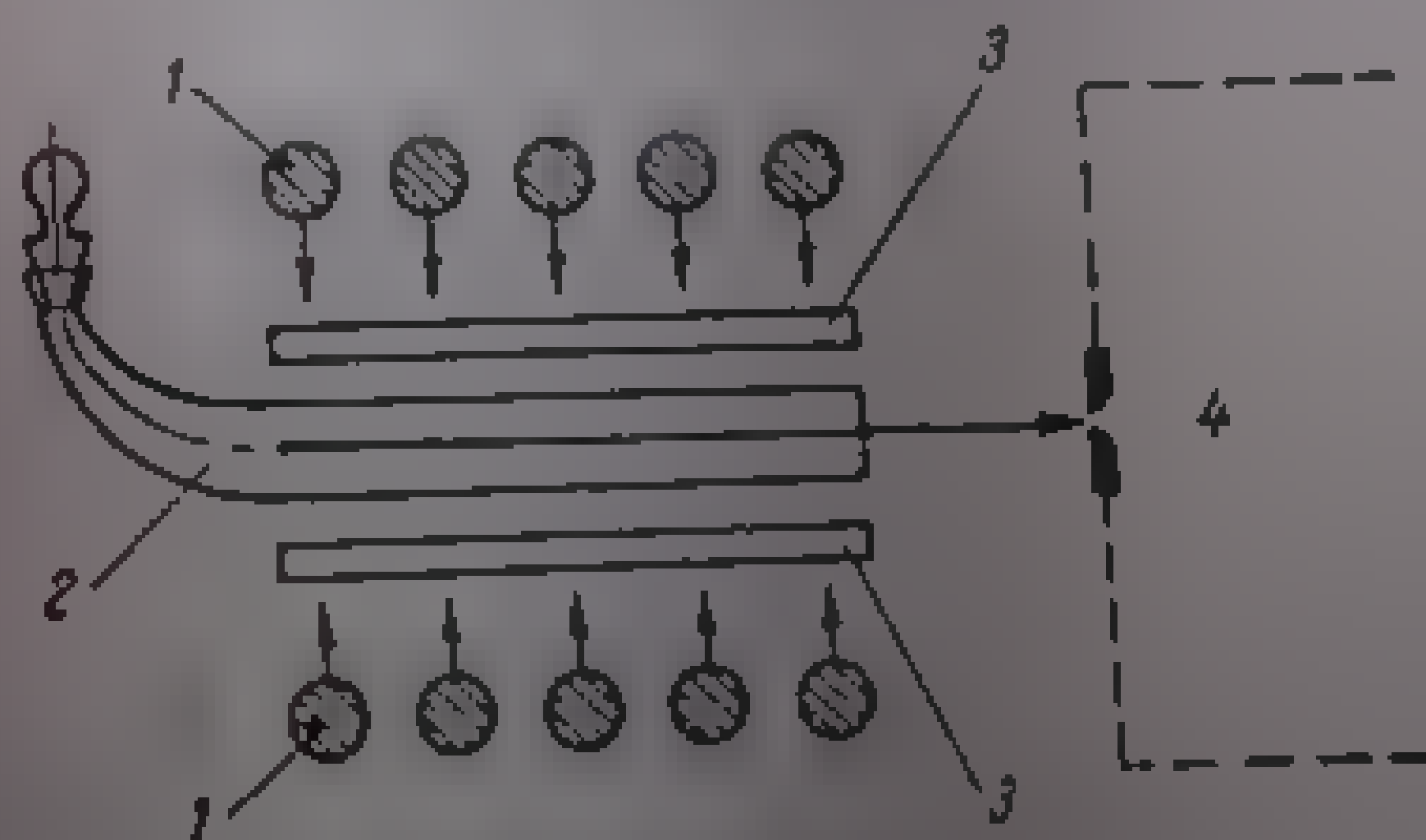


Fig. 3. Schema de principiu a unui spectro-metru Raman.

În stadiul actual de dezvoltare a aparaturii se pot obține spectre Raman în domeniul  $1000 - 100 \text{ cm}^{-1}$  cu o precizie de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  și o reproductibilitate a intensității lentilelor de  $10\%$ . Rezoluția este comparabilă cu cea obținută în infraroșu cu un aparat echipat cu prismă de clorură de sodiu. Cantitatea de substanță necesară este de  $50 - 100 \text{ mg}$ . În soluții sunt necesare concentrații relativ mari.

Spectrele Raman se obțin în condiții asemănătoare cu ale spectrelor infraroșu, astfel încât datele obținute prin aceste două metode se pot compara direct.

Soluțiile preparate pentru înregistrarea spectrelor Raman pot fi deocult folosite direct la înregistrarea spectrelor infraroșu în cuve cu grosimea de  $0,1 \text{ mm}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

1. Herzberg, G. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. New York, Van Nostrand Co., Inc., 1945.
2. Brandmüller, J., Moser, H. *Einführung in die Raman-spektroskopie*. Darmstadt, Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, 1962.
3. Kohlrausch, K. W. F. *Raman Spektren*. În: *Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik*, Vol. 9, partea 6, Leipzig, Eucken, A. și Wolf, K. F., 1913. Receditat de Edwards Bros., Inc., Ann Arbor, Michigan, 1915.
4. Evans, J. C. *Raman Spectroscopy*. În: *Infrared Spectroscopy and molecular structure*. Amsterdam, editor Mansel Davies, Elsevier, 1963.
5. Jones, R. N., Di Giorgio, J. B., Elliott, J. J., Nonnenmacher, G. A. A. *The measurement of the Raman spectra of organic compounds in solution*. J. Org. Chem., 1965, p.
6. Fessenden, J. P., Thompson, H. W. *Proc. Roy. Soc., A* 268, 1962, p. 68-70.
7. Facer, G. H. I., Thompson, H. W. *Proc. Roy. Soc., A* 268, 1962, p. 79-88.
8. Facer, G. H. I., Thompson, H. W. *Spectr. Acta*, 18, 1962, p. 1095-1097.



Acid *cis*-1,2-ciclobutan-dicarboxilic, anhidridă 193

- ciclohexan-carboxilic 453\*
- *cis*-1,2-ciclopropan-dicarboxilic 193
- cinnamic 456
- clorhidric 17, 50, 99, 103
  - , efect izotopic 53
  - , spectru de rotație 35, 36
  - , — — vibrație 42
  - , — — vibrație-rotatie 48\*
- clorpropionic 165
- 6 clorsalicilic 467
- crotonic 456
  - , anhidridă 193
- $\alpha,\beta$ -diaminobutiric 537
- $\alpha,\beta$ -diamino-propionic 537
- diazobarbituric 390, 392\*
- diazo-sulfanilic 388, 392\*
- diazo-tetronic 390, 392\*
- dicloracetic, clorură 477
- ditioacetic 354
- dodecanoic 452\*
- elaidic 458, 459, 460
  - , ester, spectru IR 161\*
- $\alpha$ -eleostearic 461
- etilen-diamino-tetraacetic 538
- fenil-acetic, cloruri 476
- fenil-piruvic 469
- fluoracetic 466
- fluorhidric 99\*
- formic 449, 451
  - , ester 478
- *o*-ftalaldehidic 470
- ftalonic 471
- glutaric 453\*, 464\*
- heptacosanoic 454, 455
- hexadecanoic 454, 455
- hidroxi-ciclohexan-1-carboxilic, ester 458
- hidroxi-2-ciclobutan-carboxilic 108
- hidradic 454
- izoelanic 525
  - , derivati 525
  - , ester, v. Izoelanați
- izotiocianic, derivati 526 u.
- lauric 453\*
- linolenic 459
- linolic 459
  - nalic 453, 453\*, 464\*
- maeuric 456
- miristic 454
- monocloracetic 465
  - clorură 477
- 2 *o*-ftalin-carboxilic 468
- naftalin-1,2-dicarboxilic, anhidridă 194
- *o*-nitrobenzolic 463
- *p*-nitrobenzolic 475

## Acid nonanoic 452\*

- *trans*-2-octadecanoic 458
- octanolic, clorură 476
- oenantic 452\*
- oleic 458, 459
  - , ester 461\*
- oxalic 453, 453\*, 464\*
- perbenzolic 498, 496\*
- pimelic 461\*
- poli  $\alpha$ -L-glutamic 546\*, 548, 549\*
- propionic 452\*, 453\*, 464\*
- — spectru IR 149\*, 151
- salicilic 468
  - , ester 486, 487\*
- stearic 450, 453\*, 455\*
  - , ester 461\*
- stercolic 249
- suberic 453
- succinic 453\*, 464\*
- sulfuros, ester, v. Sulfizi
- — , halogenuri 359
- tioacetic 354, 363
- tiocianic, derivați 520
- *o*-toluic 463
- treonic 491
- tricloracetic 466
  - clorură 477
- trifluoracetic 466
  - , anhidridă 494
  - , halogenuri 476\*
- valerianic 452\*, 464\*

## Acizi acetic 449\*

- fluorurați 466\*
- $\alpha$ -halogenați 465, 466\*
- $\alpha$ -substituiți, frecvențe  $\nu_{CO}$  452\*
- acetilenici 461, 462\*
- alchil salicilici 468, 469\*
- alifatici superiori 452
- aromatici 462
  - , ester 480, 481
  - halogenați 466
- benzolici substituiți 462\*, 463\*
- $\alpha$ -carbonilici 469
- $\beta$ -carbonilici, v. Esteri
- $\gamma$ -carbonilici 470
- carboxilici 446 u.
- — , anhidride 492, 492\*
- — , derivați funcționali 471 u.
- — , ester 478 u., 487\*
- — , frecvențe  $\gamma_{CH_2}$  455\*
  - caracteristice de grup 464\*
- — , halogenuri 475
- — , nitrili ai 508 u.
- — , ramificați 456
- — , saturați 448
- — , vibrații CH 454
- $\alpha$ -celonici, v. Acizi  $\alpha$ -carbonilici
- cicloalchil-carboxilici, ester 479

- [illegible]

Ânhidură propionică 404

Aldehide 403 u.

aromatice 407

-  $\alpha$ -halogenate 427

- nesaturate 404 u., 407

- polienice conjugate 405, 406\*

- saturate alifatiche 404

Aldocetene, dimeri 491

Aldoxime 393

Alene 260 u., 260\*

Alil, cation 289

Amide 475\*, 496, 497

- ciclice, v. lactame  
asociate 376

, frecvențe caracteristice 493\*

primare 497, 498

secundare 497, 501 u.

- terțiare 505 u.

*terf*-Amil, cation 287

Amine 361, 376 u.

- alifatiche 378

- aromatice 378, 383

- izomeri conformaționali 380

- substituite 380\*

asociate 379\*

, derivați 384 u.

- , legături de hidrogen în 379 u., 381

primare 377, 377\*, 383

- aromatice 377

, săruri 384

secundare 373, 383

ciclice 479

terțiare heterociclice 385

vibrații 377 u., 383, 384

*c*-Amil-acetofenonă 418

Amino aciloina, v. Alchil-azacielanolone

Amino acizi 531 u.

1-amino-2-naphtol 535

2-amino-1-naphtol 535

3-amino-1-naphtol 535

4-amino-1-naphtol 535, 537

*z*-Amino anilină 539

Amino acidă 531 u.

Amino acidă 531 u.

384

Aminoxizi 384, 385

Anomere 403

Anomeri 531 u.

Analiza conformațională a ciclanolilor  
20 u., 326

Anarmonicitate 40, 42

*z*-Angelica

Anhidric 475\*, 496

475\*

496

496, 497, 498, 499

496, 497, 498

496, 497, 498

496, 497, 498

- succinică 493, 493\*, 494

Anhidride 475\*, 492 u., 492\*

acetică 493

- acizilor  $\alpha$ -halogenati 494

- nesaturati 494

- ciclice 493

Anilină 280, 377\*, 376\*

Aniline, parțial deuterat 389

Antracen 284, 285\*

Apă 103, 166\*

greă 166\*

Arene, frecvențe caracteristice de grup 360\*

Aril-alchilamine 379

Aril-alchil-cetone 416

N-Aril amide 501, 502

Aril-cetone 416

Armonice 40, 95

Atenuare, dispozitiv de 174, 175

Atom, calculul numărului de 80

Auer, sită 115

Autocolimator 126

Axă de simetrie 57

Azacielanolone 382\*

Azaserină 392\*

Azide 392 u., 393\*

Azine 386

Azobenzen 273, 387

Azoderivați 386, 387

Azol, combinații organice cu 364 u.

Azoxi-benzen 273

Azoxi-derivați 386

Azoxi-metan 386

Azometine 385, 385\*

Birdină, v. Triciclo-[2,2,2]octatrien-2,5,7

Baze Schiff, v. Azometine

Beer, legea lui 139, 140, 144, 155

Benzaldoximă 273, 394, 394\*

Benzamidă 499\*, 500

1,2-Benzantracen 284

Benzen 100, 101, 102, 166\*, 266, 267,  
269, 270\*, 278, 282\*, 319\*

derivați disubstituiți 271, 271 u.

- - monosubstituiți 271, 272

- - polisubstituiți 271

- - substituiți 269

- frecvențe fundamentale 266\*, 354\*

- hexadeuterat 267, 269\*

- moduri de vibrație 268\*

monosubstituit 270\*

simetric 267\*

substituit, frecvențe v. C 270\*

Betz indazolat, conținut de 274

Benzen *m*-disubstituit 273, 276

*o*-disubstituiți 274\*

*p*-disubstituiți 276

monosubstituiți 272\*, 281\*, 285\*

polisubstituiti 276 u.







- Cicloheptan 212\*  
 Cicloheptandiol 331\*  
 Cicloheptanol 321  
 Cicloheptanonă 120\*, 122, 143, 125\*, 132  
 Cicloheptenonă 122  
 Ciclohexadecan 212\*  
 Ciclohexadecandiol 337\*  
 Ciclohexadecanonă 125\*  
 Ciclohexadecatetraenă 263  
 Ciclohexadienă 255  
 Ciclohexan 100\*, 211, 212\*, 213, 131\*  
 — , conformație 217, 216, 217  
 — , moduri de deformare 218  
 — , spectru IR 217  
 Ciclohexan dioctanol 337  
 Ciclohexandiol 331, 333, 336\*, 337\*, 338\*  
 — , spectru IR 336\*  
 Ciclohexanol 316, 321, 326, 327\*, 328  
 Ciclohexanoli 320  
 — monosubstituiți 327\*  
 Ciclohexanonă 118\*, 115, 120\*, 121, 122, 123, 125\*  
 Ciclohexanone halogenate 132  
 — nesaturate 122  
 Ciclohexanon oximă 304\*  
 Ciclohexenă 248\*, 248, 249, 250  
 Ciclohexenil acetaldehidă 131\*  
 Ciclohexil ciclohexanol 321  
 Ciclohexil-fenil cetonă 419  
 Ciclohexil-metil sulfonă 359\*  
 Ciclohexil-metil sulfoxid 357\*  
 Ciclononan 212\*  
 Ciclononandienă 261  
 Ciclononandiol 337\*  
 Ciclononanonă 125\*  
 Ciclononantrienă 257  
 Ciclononină 261  
 Ciclooctan 211, 212\*  
 — , conformație 217, 218  
 — , spectru IR 218  
 Ciclooctandiol 337\*  
 Ciclooctanonă 120\*, 121, 123\*  
 Ciclooctatetraenă 255, 257  
 — deuterată 257  
 — , spectru IR 258\*  
 Ciclooctatriene 256, 257  
 Ciclooctenă 248, 248\*, 249, 250  
 Ciclooctenonă 122  
 Ciclooctină 261  
 Cicloparafine monociclice, v. Hidrocarburi saturate ciclice  
 Ciclopentadecan 212\*  
 Ciclopentadienă 255, 259  
 Ciclopentan 210, 211, 212\*, 213  
 — , conformație 214  
 — , frecvențe 214\*, 215\*  
 — , spectru IR 214\*  
 Ciclopentadiol 136\*, 337\*, 338  
 Ciclopentanol 211, 323\*  
 Ciclopentanona 120\*, 121, 123, 125\*  
 Ciclopentenă 248, 248\*, 249, 250  
 Ciclopentenona 122  
 Ciclopentil-ciclopentanol 328\*  
 Ciclopentil-fenil cetonă 419  
 Ciclopropan 219, 220, 121, 136  
 — , conformație 221, 222, 132  
 — , moduri de deformare 220\*  
 Cicloprenă 217  
 Ciclopropenă 248\*, 250  
 Ciclotetradecan 212\*  
 Ciclotetradecanonă 125\*  
 Ciclotridecan 212\*  
 Cloracetofenonă 418  
 Cloracetofenone 129\*  
 Cloranil 426  
 Cloraniline 389, 383  
 Clorbenzamidă 139\*  
 Clorbenzen 282\*, 283, 319\*  
 Clorbutani, conformație 303\*, 305\*  
 Clorcetone 430  
 Clorchinonă 426  
 Clorcian 97  
 Clorciclohexan 309  
 Clorciclohexenă 311  
 Clorfenilazidă 393\*  
 Clorfenol 344  
 Clor-glioxime 395, 396\*  
 Clor-metil butan 306  
 Clor-nitrozociclohexan 375  
 Clorcarbonat de etil 520  
 Clorcarbonați 520  
 Cloroform 166\*, 301, 434\*  
 — , spectru IR 165\*  
 Cloroformat de etil 520  
 — — metil 520  
 Cloropiermă 367  
 Clorpropan 304  
 Clorstiren 243  
 Clor-tetrametil pentan 305  
 Cloruri de acil 290, 476  
 — — — , complecși cu AlCl<sub>3</sub> 290  
 — — — alil 243  
 — — benzol 476  
 — — — , complecși cu AlCl<sub>3</sub> 291  
 — — terț-butil 307  
 — — etil 303  
 — — izobutil 303  
 — — metil 101, 102, 300  
 — — metilen 166\*, 301  
 — — neopentil 303  
 — — propionil, complecși 291  
 — — tionil 359

- Cloruri acide 289 u, 375  
 de alchil, 307\*  
     primare, 304\*  
     secundare, 305\*  
     tertiare, 307\*  
     , conformații 3 u\*
- Coficient de absorbție 138, 139  
 extincție 138, 139
- Colagen 312
- Colimator 116, 117
- Compensatie, ferestra de 1 u
- Complecși cu  $\text{AlCl}_3$  290, 291, 291\*
- Complexoni 338
- Compuși biocici 227  
     cu grupă acetilică terminată 204\*  
     - metilciclobutani 225, 226, 227  
     - ciclopropani 221, 222  
     puncti oxidice 319, 350  
     diazoni, frecvențe 392\*  
     dihalogenați 312  
     - halogenați 299 u,  
     - , frecvențe caracteristice 361\*  
     - nesaturați 310  
     - vibrații de valență 304  
     hidroxici, frecvențe caracteristice  
     de grup 361\*  
     - vibrații de valență 321  
     monohidroxilici 315 u,  
     - polieiclici 227  
     - ca punte 229\*  
     polihalogenați 312
- Configurație *endo-endo* 229  
     - *endo-exo* 229  
     - *exo-exo* 229  
     - *trans-zig-zag* 189, 195, 211, 219
- Conformație axială 308, 328  
     bale 2  
     conformărilor  
     ecлипсată 193, 194, 195  
     ecuatorială  
     intercalată 193, 194, 195, 196  
     - de 193 u  
     pseudo-  
     -  
     - 10, 10, 11, 11
- Conformațiile ecloanelor 111 u  
     ecloanelor 213  
     ecloanelor hidrolizor  
     - 304\*, 305\*  
     etanolilor de alchil 304u, 306\*  
     dialchil-etilenglicolilor 332\*  
     dioloretanului 304\*  
     etilenglicolului 339\*
- Conformeri, v. Izomeri de conformație
- Conjugare 271  
     izovalență 360
- Constanta rețetă 120
- Constanța de acțiune 10, 12  
     de forță 3,  
     - 41, 46
- Constante de forță, bazelor, 110, 231  
     - 0, 1, 2, 121  
     - N-H 175\*  
     OH 373\*
- Coordonate nora de 71
- Corp cauzat 111  
     negiu 111, 112
- Crisol 286
- Cușan 241
- Cannarina 189
- Capul vibrațional 61, 60
- Cășca 229
- Cuvă cu strat variabil 10, 167\*  
     pentru gaze 155  
     - include 156
- Decalindol 311\*
- Decanol 326
- n*-Decil izida 303
- Decină-5 264
- Degeterare 28
- Deformație, vibrații de 241
- Densitate optică, v. Absorbantă
- Defectoare 120 u
- Desoxi zaharuri 312
- Dextran 331
- Diacetil 138
- Diacetil 1,3 b ladanu 200
- Diacetoxi-di oregluc 137
- Diaphragmă de compensație 174, 175\*  
     - - măsură 109, 110\*
- Dialchil-celone 408, 408\*
- Dialchil-ciclohexanol 321, 326
- Dialchil-etilenglicoli 332\*
- Dialchil-sulfoxizi 351, 356
- Dialchil-tiocetone 355
- Dialil-sulfoxid 357\*
- Diamil-cetonă 408
- Diamil-amino 379
- Diamil-celone 416, 419
- Diamil-sulfoxizi 351, 356
- Diazo-neenaltetonă 389
- Diazo-alcani 388, 389\*, 392\*
- Diazo camfor 389
- Diazo-cetocetone 381
- Diazo-cetone 381, 389\*, 392\*, 392\*
- Diazo-ciclopentadienă 388, 389\*
- Diazo-derivati alifatici 388, 389\*  
     - - aromati 387, 387\*
- Diazo-derivati dicarboxilici 387, 392\*
- Diazo-esteri 389\*, 390
- Diazo-fenoli 391, 392
- Diazometan 388, 392\*
- Diazo-naftoli 391, 392\*
- Diazo-uraci 390, 392\*



- Dinitril dimetil fumaric 512\*  
     dimetil maleic 512\*  
     — fenil fumaric 512\*  
     fenil maleic 512\*  
     fumaric 511, 512\*  
     — maleic 512\*  
     — malonic 510  
     — metil fenil fumaric 512\*  
     n-etil-fenil maleic 512\*  
 Dinitrili 510  
     ,  $\alpha,\beta$  nesaturați 511  
 Dinitro-anilină 371  
 Dinitro-benzen 370, 371\*, 371  
 Dinitro-derivați 366, 367  
 Dinitro dimetil-anilină 371  
 Dioli 332, 333  
     aceticici 330  
     — , frecvențe  $\nu_{OH}$  330\*, 331\*  
     biceici, frecvențe  $\nu_{OH}$  335\*  
     — ciceici 331 u.  
     — , frecvențe  $\nu_{OH}$  336\*, 337\*  
     monociceici, frecvențe  $\nu_{OH}$  335\*  
 Dioxan 166\*, 131\*  
 1,3-Dioxan 5 ol 349  
 1,3-Dioxanoli 348, 349\*  
 Dioxime 395, 396\*  
 Di-*n* propil cetonă 408  
 Dispersie 117  
     — unghiulară 118  
         a prisme 118  
         rețelor 122  
 Disulfone aromatice 360  
     ciclice 359  
 Disulfen 365  
 1,4-DSC 1,4-diclorosulfon  
 Ditiolani, v. Sulfii ciceici  
 Di-triclorometil-carbonat 521  
 Dizolubilitate  
     — asupra benzilor de absorbție  
     — pentru IR 161 u., 166\*  
 Dodeci  
 Drum
- Efect inactiv în schimb  
     — izotopice 51 u.  
     — steric 97  
     — în comp. cu carbonilici 102  
     — transferențiar în amino cetonă etc.  
         ce 381  
 Elecron optic 26  
 Element de substituție 36  
 Energia punctului zero 59  
 Energie de rotație 32, 33 u.  
     — vibrație 29 u.  
 Epoxi-ciclohexan 348\*  
 Epoxi-octan 348\*  
 Epoxi-trimetil pentan 348\*  
 Epoxizi 346 u., 347\*, 348\*  
 Ester acetil-acetic 141  
     benzoil diazoacetic 391, 391, 392\*  
     — cianacetic 181  
     — ciclobutil acetilacetic 112  
     diazoacetic 390  
     diazopiruvic 391  
     — dibromacetic 185  
     dicloracetic 185  
     — dietil-sacarinic 483  
     — difluoracetic 185  
     dimetil-antranilic 381  
     dioxo bis diazo carboxilic 392\*  
     fumaric 483  
     — maleic 483  
     — malonic 182  
     — metilantranilic 381  
     — trichloracetic 184, 185  
     — trifluoracetic 181  
 Esteri 175\*, 178, 180  
     — aceticici 182\*  
     aromatici 171  
     — benzoici 180\*, 181\*  
     — bis diazo  $\beta$ -cetonici 390  
     cu alchil nesaturați 180  
     — — saturați 180  
     — fenoli 179, 181  
      $\alpha$ -halogenați 180\*  
 Esterii acidului carbamic, v. Ureană  
     — carbonic, v. Carbonati  
     — izocianic, v. Izocianati  
 acizilor alifatici saturați 179\*, 180  
     — carboxilici 179 u.  
     — cicloalchil-carboxilici 179  
     — dicarboxilici 182, 183\*  
     — —  $\alpha$ -halogenați 181  
     — —  $\alpha,\beta$ -nesaturați 181, 182\*  
     — hidroxi-acizilor 186  
 Esterii nitrili 481, 511  
 Etan 199  
     conformații 192, 193\*, 191  
     — vibrații 192  
 Etan deuterat 192, 199  
 Etandiol 330  
 Etandiol 355



- Etanol 323\*  
 Eter etilic 166\*  
 Eteri 315 u.  
   — alifatici saturati 315  
   — aromatici 315, 316  
   — ciclici 316  
   — frecvențe caracteristice de grup 561\*  
   — nesaturati 315, 316  
   — vinilici 243, 316  
 Etil acetat 313  
 Etil-benzen 270\*, 281\*  
 Etil-brom-ciclohexano 312  
 Etil-butenă-1 217\*  
 Etil-celuloză 511  
 Etil-ciclohexan 212  
 Etil-ciclohexandiol 339\*  
 Etilenă 234, 238, 240, 241  
   — frecvențe fundamentale 235\*  
   — moduri normale de vibrație 235\*  
 Etilenă-deuterată 231, 235\*  
 Etilene disubstituite 237, 242, 247\*  
   — — asimetrice 237\*, 239, 240, 241  
   — — simetrice 237, 238\*, 239, 240, 241  
   — monosubstituite 237, 237\*, 239, 240, 241  
   — , vibrații 243\*  
   — substituite 231 u., 241  
   — trisubstituite 238\*, 239, 241, 246  
   — tetrasubstituite 238\*  
 Etilen-glicol 330  
 Etilen-imină 379, 380  
 Etilen oxid 316, 341\*  
 Etil-fenil sulfoxid 351\*  
 Etil hexan 209\*  
 Etil mercaptan 355  
 Etil-metil pentan 249\*  
 Etil-pentan 209\*  
 Excluziune mutuală, regula 94, 106  
 Extincție, v. Absorbantă  
   — , coeficient de 138, 139  
   — , — molar de 139  
   — , modul de 155  
  
 Fante 115, 127  
 Fenantren 281, 285\*  
 Fenil-acetamidă 198  
 Fenil acetilenă 264, 265, 266  
 Fenil acetonitril 513\*  
 Fenil alanină 537  
 Fenil-alehil sulfoxizi 351  
 Fenil-azidă 393\*  
 Fenil-benzamidă 502, 503  
 Fenil-*p*-benzochinonă 426  
 Fenil-3-brom propan 308  
 Fenil-cicloalehil-cetone 419  
 Fenil-ciclobutanol, legături de hidrogen în 316\*  
 Fenil-ciclopropil cetonă 419  
 Fenil-diazometan 388  
 Fenil-disocianat 388  
 Fenil-etanol 320  
 Fenil-etil-sulfonă 359\*  
 Fenil-metil-sulfoxid 351\*  
 Fenil-sulfonă 351\*  
 Fenol 283, 342, 335  
 Fenol-*hex*-1-ol 311\*  
   — — monoxidroxilici 342  
   — — polihidroxilici 342  
   — — oxistructura 342  
 Ferma, reacție 95  
 Fideitate, v. fidelitate 14,  
   — ordonatei 140  
 Fitosteroli 221  
*o*-Fluor acetofenonă 418  
 Fluorură de sulfură 360  
   — — tionil 359  
   — — trifluor-acetil 176  
   — — vinil 242  
 Flux radiant, v. Putere radiantă  
 Formaldehidă 402, 403, 403\*  
   — deuterată, frecvențe fundamentale 403\*  
 Formaldoximă 373, 395, 395\*  
 Formial de butil 488\*  
   — — etil 488\*  
   — — metil 488\*, 488  
 Forță de cimp 67  
 Fresnel, unitate de frecvență 20  
 Friedel-Crafts, reacția, complecși intermediari 289 u.  
 Frecvențe caracteristice de grup 96 u., 100\*, 510  
   — — în amine aromatice 389\*  
   — — — compuși de grupa  $C\equiv C$  terminala 203\*  
   — de deformare  $CH_2$  în alchene 246\*  
   — — în alchil vinil eteri 244\*  
   — — în afara planului, în alchene 247\*  
   — grup 97, 98, 99  
   — vibrație, calcul 70 u  
   — nominale 127  
    $\nu C-Br$  368\*  
    $C=C$  în alchene 239\*  
   — — — alchil butadiene 254\*  
   — — — alchide nesaturate 403\*  
   — — — cicloalchene 248\*  
   — — — etilene disubstituite 237, 237\*, 238\*  
   —  $\nu C-Cl$  în cloruri de alchil 305\*, 307\*  
   —  $\nu CH$  în alchene 239\*  
   — — — benzeni monosubstituiți 272\*  
   — — — ciclanone 125\*  
   — — — cicloalchene 248\*



- Grupa  $\text{CH}_2$ , vibrații de valență 197, 227, 250  
     in vecinătatea grupei  $\text{NO}_2$ , 367  
 $\text{CH}_3$ , frecvențe în clorura de acetil 291  
     , moduri de vibrație 199, 191  
     vibrații de deformatie 199, 200, 201, 218  
     — — — valență 196, 197\*  
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 237, 108  
     — frecvențe caracteristice 203, 207\*  
 $\text{CH}_3-\text{N}$ , identificare 381  
 $\text{C}=\text{N}$  243, 371  
 $\text{C}\equiv\text{N}$  308  
 $\text{C}-\text{NO}_2$ , moduri normale de vibrație 365\*  
 $\text{C}=\text{O}$  243, 244, 317  
 $\text{COOH}$  317  
 $\text{COOR}$  317, 367  
     izopropil 207 u., 208\*  
 $\text{N}_3$ , frecvența în azot 391\*  
 $\text{NH}$ , 243, 371  
 $\text{N}=\text{N}$  386  
 $\text{N}=\text{O}$  386  
 $\text{NO}_2$ , 365 u., 371  
     — frecvențe 370\*, 371\*  
      $\text{NOO}^+$  368  
 $\text{NR}_2$ , 317, 370  
 $\text{OH}$ , frecvențe în alcooli 315 u.  
     — dioli ciclici 335\*, 336\*  
     — — dioxanol 349\*  
     — — fenoli 345\*  
     — — — halogeno-fenoli 345\*  
     — — — pirocatechină 345\*  
     — — — tetrahidropiranol 349\*  
 $\text{OR}$  317  
 $\text{SH}$  359  
 $\text{SO}_2$ , 243, 359  
     — frecvențe 359\*, 361\*  
     — , moduri normale de vibrație 360\*  
 Grupă punctuală 55, 60 u.  
 Grupa punctuale axiale 62  
     ciclice 61  
     cubice 62  
     diedrice 61  
     , exemple 63\* u.  
     octaedrice 62  
     tetraedrice 62  
 trifluor metil 244  
 vinil 240 u.  
 viniliden 242
- Halogeno-alceni 300 u., 308u.  
 Halogeno-acetaldehide 128  
 Halogeno-ciclohexanone 433\*
- Halogeno-cicloheptanone 432  
 Halogeno-ciclohexani 309\*  
 Halogeno-ciclohexanonă 431  
 Halogeno-fenoli 345\*  
 Halogeno-nitro-alceni 307  
 Halogeno-oluri 311  
     — — — — — 375, 411\*  
     — — — — — 412\*  
     — — — — — 412  
     propargil 2  
     vinil 311\*
- Halogenurile acidului carbonic 5.  
*Hammitt* — constanta 119, 41\*\*  
 Heptanol 200\*  
 Heptenă 200\*  
 Heptanal 401  
 Herschel, spectrometru 107  
 Heterocicli 551 u., 556  
     hexadecatetraini 261  
 Hexatrienă 204, 205  
 Hexenă 234\*, 238\*, 240\*, 246\*  
 Hidrați de carbon 529 u.  
 Hidrocarburi 187 u., 242  
     alifatic, moduri normale de vibrație 193\*  
     aromatice 266 u., 272\*, 279 u., 282, 283  
     — polinucleare 284 u.  
     — vibrații 269 u., 278, 282  
     cu duble legături cumulate, v. Alene  
     — nesaturate 234 u., 241  
     — cu triplă legătură, v. Acetilen  
     saturate 188 u., 269  
     — aciclice 191 u., 197\*  
     — aducți cu urce 202  
     — ciclice 210 u.  
     — cu mai multe duble legături 252 u.  
     steroid 212  
 Hidrogen 103  
 Hidroxizina 350  
 Hidrox-acetofenoni 435  
 Hidrox-acizi 408 u., 480  
 Hidrox-aldehide 434, 436\*  
 Hidrox-amino-acizi 437  
 Hidrox-antrachinone 437\*  
 Hidrox-clone 435, 436\*, 437, 440  
 Hidrox-clonon 427  
 Hidrox-cumarine 439  
 Hidrox-dioxan 449\*  
 Hidrox-etil-fetoni 319  
 Hidroxifenol, derivați organici 364, 375 u.  
 Hidroximentol 340  
 Hidroxinataldehide 434  
 Hidroxisteroid 426

- Hidroxi-tetralină 310  
 Hidroxi-triciclo [5,2,1,0<sup>2,6</sup>] decenă 1  
 318  
 Histidină 537  
 Hooke, legea 98
- Identitate 57, 58  
 Inide ciclice 507, 508\*  
 Indan, spectru IR 274\*  
 Inden 118\*, 259  
 Înregistrare, alegerea parametrilor 150 n.  
 - domeniu de 116  
 - viteză de 150  
 Insulină 515, 517, 518\*  
 Intensitate absolută 111  
 - aparentă 111  
 - integrată 111  
 Interferență, franje de 157, 158\*  
 Inversiune, operație de 57  
 Iod cian 511  
 Iod fenol 311  
 Ioduri de alchil 308  
 Ion de aciliniu 290  
 - carboxilat 447, 461, 461\*  
 - oxocarboniu 289 n., 519  
 - sulfinat 358  
 Izoalcani 206, 209, 209\* 210,  
 - ca carbon cuaternar 208, 209, 209\*  
 - terțiar 209, 209\*, 210  
 - grupă terț-butil 206, 207, 207\*  
 - izopropil 207, 208\*  
 vibrații 206  
 Izobutan 207  
 Izobutena 237\*, 239\*  
 Izocianat de metil 188  
 Izocianat de *n*-amil 292\*  
 benzil 518  
*n*-butil 518  
 ciclotri 518  
*n*-etil 518  
*n*-etil 518  
 Izocianati 518  
 Izomentol 518  
 Izomeri *cis* 211  
 - *cis-trans* 211  
 - de conformație 191, 188, 189\*,  
 191  
 - de configurație 191  
 - saturati 157,  
 158, 159  
 - amin aromatici 580  
 - cetone 429, 430, 431  
 - cicloalcani 213 n.,  
 Izomeri de conformație în esterii acizilor  
 halogenați 185  
 - halogenurile acizilor,  
 176, 177  
 - rotație, v. Izomeri de conformație  
 - optici, în aminoacizi 337  
 - *trans* 211, 216, 273, 338  
 - *trans-trans* 255  
 Izomeria nitrililor 398  
 - osimelor 391, 395  
 Izonitrili 527, 528\*  
 Izooctan 131\*  
 Izoparafine, v. Izoalcani  
 Izopropil, cation 287, 288\*  
 Izopropil amină 377\*  
 Izopropil-benzen 281\*  
 Izopropil-ciclohexan-diol 339\*  
 Izopropil-ciclopentadienă 259  
 Izopropil-ciclopentanol 328\*  
 Izopropil-inden 259  
 Izotiocianati 527
- K.M.B., v. Kirkwood Bauer-Magal, relația  
 Keratină 542, 547  
 Kirkwood Bauer-Magal, relația 168, 169
- Lactame 501, 506 n.  
 β Lactoglobulină 548\*  
 Lactone 175\*, 183, 188\*, 189, 490, 491  
 - nesaturate 489, 490  
 Lambert-Beer, legea 139  
 Lambert Bouguer, legea 138  
 Lampă de cuarț 115  
 wolfram 115, 130  
 Nemst 112, 113  
 Legătura C-Br, frecvențe în bromuri de  
 alchil 508\*  
 - C-C, frecvențe în benzen substi-  
 tuit 279\*  
 - , limitele frecvențelor în hidro-  
 carburi 187  
 - , vibrații 191  
 de valență în hidroca-  
 luri aromatice 278 n.  
 C-C, frecvențe medii în alchane  
 236\*  
 - în alchil butadiene 251\*  
 alchide nesaturate  
 165\*  
 - cetone nesaturate  
 114, 415\*  
 - influența sulfurii asupra 302  
 , vibrații de valență în alchane  
 236  
 - alchide  
 polienice 101  
 în acizi nesaturați 198

Legătura  $=C-C$  în molecule monociclice 218 u.

-  $C\equiv C$  100, 201 u.

- vibrații de valență 212 u.

-  $C-C$ , frecvențe 112\*, 113\*, 106\*,

$C-H$  frecvențe în alchene 270\*

-  $C-C$ , frecvențe 272\*, 274\*

- influența sulfului asupra 274\*

- în alchene 210\*

- hidrocarburi aromatice 269

- valență 196 u.

- în hidrocarburi aromatice 269

- în catenele alchilbenzilor 284

- cetone 409

- compuși halogenati 312

- vinilică 255

$C-H$ , vibrații de deformare 210 u.

- în alchene conjugate 255

- valență 237

- în alchene 254

- cicloalchene 219

$=C-H$ , vibrații de deformare 266

- valență 265 u.

$=CH_2$ , vibrație de deformare 212,

213

$C-H$ , vibrație de valență 302

- frecvențe și constante de forță 301\*

- în halogenuri de vinil 311\*

$C-N$ , vibrații 372

- de valență în amine 383,

384

$C-N$  368

- frecvențe în azometine 385\*

- influența sulfului asupra 362

în azine 386

- oxime 394

$C-N$  103, 308

$C-OH$ , frecvențe în alchilciclo-

pentanoli 328\*

Legătura  $C-OH$ , frecvențe în alchilciclo-

pentanoli 328\*

pentanoli 321\*

pentanoli 25\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

pentanoli 327\*

- Legătura P-S 354  
 - S-H 354  
 - S-O 356  
 - - , frecvențe în sulfoxizi 357\*  
 - - - sulfoni 358\*  
 S-S 355  
 tip banană 219  
 Legături duble cis-cis 254  
 conjugate 252  
 - - , vibrații C=C 253  
 - - , C-H 254  
 - - cumulate, v. Alene  
 trans-cis 254  
 trans-trans 254  
 de hidrogen 97, 104, 312, 313, 314  
 - - , frecvențe 318\*  
 - - în alcooli 316 u.  
 - - - aminer 376, 379 u., 381  
 - - - hidroxiacizi 468  
 - - - hidroxi-aldehide 435  
 - - - hidroxi-cetone 435  
 - - - nitrili 313  
 - - - oxime 394  
 - - , influența asupra legăturii  
 carbonil 403  
 - - între OH și alte grupe 317  
 - - intermoleculare 329, 310,  
 341  
 intramoleculare 329  
 Leucină, clorhidrat 536  
 Lisină 535  
 Lissajous, figura 66 u.  
 Littrow, monocromator 120, 127  
 - oglinda 105, 110, 126, 127, 133, 150  
 3-Manopir , 101  
 Masă redusă , 1  
 Materiale ceramice , 113-114  
 Matrită pentru , 102  
 Maxwell Bolt , 1  
 Măsuri foto , 1  
 Melamină  
 Mentan-4-ol  
 Mentol 321,  
 Mercaptan  
 Metabolism  
 Metil , 1  
 - , 1  
 - , fundamentale 191  
 - , fundamentale 191\*  
 Metil , 1  
 Metanol 5 , 252  
 Metil , 1  
 N-Metilacetamidă , 102\*, 104  
 N-Metilacetamidă , 102  
 N-Metilglucosamină 252, 253  
 N-Metilglucosamină 118  
 Metilalil-sulfonă 355  
 Metil-amină 377\*  
 N-Metilamină de natură 384  
 Metil-amino, grupă, identificare 384  
 Metil-anilină 379, 381  
 Metilazidă 393  
 N-Metil-benzanilhidă 505, 506  
 1-Metil-2-brom-ciclohexanonă 432  
 2-Metil-butan 208, 208\*  
 Metil-butanoli 323\*  
 Metil-butene 237\*, 238\*  
 Metil celuloză 533  
 Metil-chinone 427  
 Metil-cicloalebene 219  
 Metil-ciclobutene 219  
 Metil-ciclohexan 211  
 Metil-ciclohexandiol 338, 339\*  
 Metil-ciclohexanol 321, 321\*, 325  
 Metil-ciclohexenă 219  
 Metil-ciclohexil metanol 320, 321\*  
 Metil-ciclopentenă 219  
 Metil-decenil-eter 346  
 Metil-dodecenil-eter 346  
 Metil-eteri 346  
 Metil-etil-cetonă 409\*, 410  
 Metil-fenil benzofalvenă 258  
 Metil-fenil-falvenă 258  
 Metil-falvenă 258  
 Metil-glioximă 395, 396\*  
 Metil-glucozide 350  
 Metil-heptenă 237\*  
 2-Metil-hexan 208\*  
 3-Metil-hexan 209\*  
 Metil-izopropil-cetona 408  
 Metil-izopropil-ciclohexanol spectre IR  
 340\*  
 Metil-mercaptopan 355  
 Metil-metalil-sulfoxid 357\*  
 Metil-naftaline 286  
 Metil-nitrobenzene 368  
 Metil-nitrociclopropan 366  
 Metil-norbornenol 318  
 2-Metil-octan 208\*  
 3-Metil-octan 209\*  
 2-Metil-pentan 208\*  
 3-Metil-pentan 209\*  
 2-Metil-pentenă-1 237\*  
 2-Metil-pentenă-2 238\*  
 3-Metil-pentenă-2 238\*  
 1-Metil-3-penten-2-onă 289  
 Metil-n-propil-cetonă 408, 409\*  
 Metiluree 521  
 N-Metil-uretan 523, 524  
 Metil-vinil-eter 242, 243  
 Metil-vinil-sulfonă 359\*  
 Metoxi-benzanilhidă 499\*  
 Metoxi-benzonitril 513\*  
 Metoxi-chinone 427  
 Micromer 260, 261



Microanaliză elementară 15  
 Microheteroatom 12, 13, 14  
 Mielobiont 14  
 Moment cinetic, caracteristici  
     total 14  
 Monociclic-ciclobutan 15  
 Monociclic-ciclohexan 15  
 Monociclic-acetat de metil 15  
 Monociclic-ciclobutanone 15  
 Monocloro-aldehidă 15  
 Monocloro-acetonidă 500  
 Monocloro-acetat de metil 15  
 Monocloro-acetonă 130  
 Monocloro-pinacoonă 131  
 Monocromatism, grad de 15  
 Monocromator 15  
 Monodiol 15  
 Monoxid de sulf 15  
 Modul de extincție 15  
 Modulile, dispozitiv de 108  
 Moduri normale de vibrație, spectri de simetrie 75  
 Molecula biatomice, mișcare de rotație-vibrație 111  
     , spectre IR 31 u.  
     , vibrație 111  
 Molecula poliatomice, nivele de energie 91  
     , rotație 61  
     , spectre IR 53 u.  
     , spectre de rotație 111  
     , rotație-vibrație 101 u.  
     , vibrație 91 u.  
 Moment de inerție 32  
     tranzitie 29  
     unghiular 11  
 Momente electrice, sumare 11

Naftalină 284, 285\*  
 Naftilapone 377\*, 380, 381  
 Naftochinonă 397  
 Naftochinone 127  
 Naftochinon oxime 396\*, 397  
 Naftonitril 513\*  
 Neomentol 321\*, 322  
 Neomentol 321\*, 322  
 Neopentan 207  
     derivat 207  
 Nivru, lampă 112, 113, 123, 157  
 Nitramine 385  
 Nitrat de ciclohexil metil 398  
     ciclopentil 398  
     metil 397  
 Nitrați 397  
     de alcool 397  
 Nitril acrilic 512\*  
     ciclobut 510, 512\*  
     metacrilic 510, 512\*

Nitril 175\*, 500 u.  
     bifurcat 513  
     normal 512, 513, 514  
     normal 510, 511  
     normal 511  
 Nitro 190  
     de alcool 190  
     de alcool 190  
 Nitrometan 190  
 Nitro-1- 190  
 Nitro-2- 190  
 Nitro-3- 190  
 Nitro-4- 190  
 Nitro-5- 190  
 Nitro-6- 190  
 Nitro-7- 190  
 Nitro-8- 190  
 Nitro-9- 190  
 Nitro-10- 190  
 Nitro-11- 190  
 Nitro-12- 190  
 Nitro-13- 190  
 Nitro-14- 190  
 Nitro-15- 190  
 Nitro-16- 190  
 Nitro-17- 190  
 Nitro-18- 190  
 Nitro-19- 190  
 Nitro-20- 190  
 Nitro-21- 190  
 Nitro-22- 190  
 Nitro-23- 190  
 Nitro-24- 190  
 Nitro-25- 190  
 Nitro-26- 190  
 Nitro-27- 190  
 Nitro-28- 190  
 Nitro-29- 190  
 Nitro-30- 190  
 Nitro-31- 190  
 Nitro-32- 190  
 Nitro-33- 190  
 Nitro-34- 190  
 Nitro-35- 190  
 Nitro-36- 190  
 Nitro-37- 190  
 Nitro-38- 190  
 Nitro-39- 190  
 Nitro-40- 190  
 Nitro-41- 190  
 Nitro-42- 190  
 Nitro-43- 190  
 Nitro-44- 190  
 Nitro-45- 190  
 Nitro-46- 190  
 Nitro-47- 190  
 Nitro-48- 190  
 Nitro-49- 190  
 Nitro-50- 190  
 Nitro-51- 190  
 Nitro-52- 190  
 Nitro-53- 190  
 Nitro-54- 190  
 Nitro-55- 190  
 Nitro-56- 190  
 Nitro-57- 190  
 Nitro-58- 190  
 Nitro-59- 190  
 Nitro-60- 190  
 Nitro-61- 190  
 Nitro-62- 190  
 Nitro-63- 190  
 Nitro-64- 190  
 Nitro-65- 190  
 Nitro-66- 190  
 Nitro-67- 190  
 Nitro-68- 190  
 Nitro-69- 190  
 Nitro-70- 190  
 Nitro-71- 190  
 Nitro-72- 190  
 Nitro-73- 190  
 Nitro-74- 190  
 Nitro-75- 190  
 Nitro-76- 190  
 Nitro-77- 190  
 Nitro-78- 190  
 Nitro-79- 190  
 Nitro-80- 190  
 Nitro-81- 190  
 Nitro-82- 190  
 Nitro-83- 190  
 Nitro-84- 190  
 Nitro-85- 190  
 Nitro-86- 190  
 Nitro-87- 190  
 Nitro-88- 190  
 Nitro-89- 190  
 Nitro-90- 190  
 Nitro-91- 190  
 Nitro-92- 190  
 Nitro-93- 190  
 Nitro-94- 190  
 Nitro-95- 190  
 Nitro-96- 190  
 Nitro-97- 190  
 Nitro-98- 190  
 Nitro-99- 190  
 Nitro-100- 190



- Polistiren 148\*  
     — spectru IR 141, 142, 147  
 Polizaharide 531, 531\*  
 Preamplificator 131  
 Precesie 19  
 Principiul corespondenței 27  
 Prisme 116 n.  
     — , utilizate pentru 119\*  
 Probe, utilizare 153 n., 180  
 Prolină 337  
 Propan 201  
 1, 3-Propandiol 332  
 n-Propanol 121\*  
 Propargil, halogenuri de 203\*  
 Propenă 117\* — 117\* — 117\* — 117\*  
 n-Propil-amină 117\* — 117\* — 117\*  
 Propilen-oxid 111  
 β-Propiolactonă 191  
 Propionamidă 499\*  
 Propionat de metil 188  
 Proteine 538  
     — deuterate 547 n.  
     — , frecvențe caracteristice 539\*  
 Putere de rezoluție 118, 128, 146  
     — — — la prismă 118  
     — — — rețea 122, 124  
     — — — teoretică 128  
     — — — radiantă 107, 128  
  
 Radiați difuze 112, 128, 129, 150  
     — parazite, v. Radiații difuze  
     — plan-polarizate 176  
     — polarizate 176 n.  
     — , surse de 111 n.  
 Raman, spectre 565 n.  
 Raport dierec 181  
 Rayleigh, criteriul 122, 123, 124  
     — , termenul 128  
 Receptor pneumatic 130  
     — , construcție 130\*  
 Regula excluziunii mutuale 94, 196  
     — frecvenței 20  
     — selecției 21  
 Reflectometrie, dispozitiv de 171  
 Reflexie totală atenuată 161  
 Repetabilitate 149  
 Reprezentare reductibilă 75  
 Reprezentare reductibilă 75  
 Reproducibilitate 147, 149  
 Rețele de difracție 120, 121 n.  
 Rezoluție 146, 151  
     — a monocromatorului 128  
     — , putere, v. Putere de rezoluție  
     — teoretică 147  
 Rezonanță Fermi 95, 103  
 Ribonucleoză 517, 518\*  
 Rotameri, v. Izomeri de rotație  
 Rotator aplatisat 61  
     — simetrie 104  
     — — nerigid 31, 34 n.  
     — — , termen spectral 31  
     — — rigid 31 n.  
     — — simplu 31  
     — — , utilizare 104  
     — — , utilizare 104  
     — — accidental 65  
     — — , exemplu 101  
     — — simetrie 61  
     — — — accidental 65  
     — — — alungit 65, 102  
     — — — aplatisat 65, 102  
     — — — , exemplu 101  
     — — — propriu zis 65  
     — — vibrator 43 n.  
     — — — , termenul spectral 44  
 Rutherford, modelul atomic 25  
 Rydberg, corecția 27  
  
 Sal. clorură de 135  
 Saliat de metil 487\*  
     — — terbutil 487\*  
 Salt enantio 21  
 Sarcosină, clorhidrat 537  
 Sarcosină, clorhidrat 334  
     — amino acid r 537, 538  
     — de diuretic, v. Diuretic raxofarato  
     — nativ  
 Schoofness, reacția raxofarato  
     — , exemple 60  
 Schrodinger, ecuația 27, 28, 54, 68, 91  
 Semicască, structură 294  
 Serină 535, 537  
 Sol 78  
     — , putere reprezentativă 79

- Silili, v. *Glabar*, supra
- Simetrie, axă de 57
- , centru de 57
  - , clasă de operații de 78
  - , conformații 195
  - , element de 56
  - , elemente și operații 58
  - , grup de operații 59
  - , în molecule poliatomice 93 u.
  - , moleculară 56 u.
  - , momente electrice 90, 91
  - , operații de 56
  - , plan de 56
  - , stări de vibrație 90, 91
- Sisteme policiclice cu punte 231, 232
- Spectre atomice 25 u.
- de emisie 30
  - de reflexie 140
    - rotație-vibrație 30
    - vibrație 91 u.
    - moleculară 30
  - infraroșii 25, 108, 140
    - de rotație pură 35
    - , reprezentare grafică 140 u.
    - în UV 140
    - în vizibil 140
    - moleculare 29 u.
    - Raman 100
- Spectrofotometre IR, caracteristici 146 u.
- Spectrofotometru Beckman 152
- Cary-White 90, 136, 137, 152
  - cu nul electronic 109, 111
  - optic 109, 111
  - prismă 111 u.
  - cu priză 111
  - cu priză 111
  - cu priză 111
  - Perkin Elmer 152, 153
  - Unicam 152
  - UR10, 109, 110, 151, 152
  - UR20, 152
- Spectroscopie diferențială 185
- Spectru electromagnetic 21\*
- normal 122
- Spirocetali 350
- Spectroscopie 189
- Stare energetică, v. Termen spectral
- Stări dublu degenerate 19
- staționare 25
- Steroli, esterii 180\*
- Stilben 273
- Stiren, compuși 243
- polimerizare 246
- Sub benzii 102
- Succinodinitril 340
- Sulf, combinații organice 353 u.
- , influența asupra legăturilor vector 362
- Sulfamat, ion 358
- Sulfici ciclei 358
- de alchil 358
- Sulfohalogenari, v. Acizi sulfonici, halogenuri
- Sulfonati, v. Acizi sulfonici, săruri
- Sulfone 356, 359
- Sulfoxizi 354, 356, 357\*
- Sulfură de carbon 164, 165, 166\*
- D-Talopiranoză 532
- Tautomerie ceto-enolică 138, 139, 141, 142
- înel catenă 470
  - înol enolică 356
- Tautomeria itatidelor 190
- Tautocronism 121
- Termeni spectrali 26, 27, 33, 34, 41, 44, 49, 91
- Termoelement 129
- Terpenoide 246
- 1, 2, 3, 4-Tetrabrom ciclobutan 164
- , număr de vibrații normale 82
  - , simetrie 82
  - , spectru IR 88, 89
  - , vibrații active în IR 94
- 2, 2, 4, 4-Tetrabrom ciclobutanona 134
- Tetracarbetoxietan 104
- Tetracarbetoxi-etilenă 184
- Tetrachloridena 165, 166\*
- Tetrachlorura de carbon 103, 164, 166\*, 34, 319\*, 434\*
- spectru IR 165
- Tetradecan 205
- Tetraetilditandiol 344
- Tetraetilalena 261
- Tetraetil-dibenzobifeniden 272, 273

- Tetragidro-d...  
 Tetrahidrofuran 166\*, 318  
 Tetrahidro-naftalindiol 336\*  
 Tetrahidro-oxazinon 521  
 Tetrahidropirazin 18  
 Tetrahidropiridin 113, 119\*, 320, 330  
 Tetralină 271  
     spectru IR 211\*  
 Tetralindiol 311\*  
 Tetrametil-oxetanonă 97, 118  
 Tetrametil-ciclobutadienă, dimeri 252  
 Tetrametil-ciclohexandionă 140  
 Tetraetil-diclorociclobutenă 210  
 Tetrametil-hexon 237, 238  
 Tetrametoxon 333  
 Tioacetamidă 35  
 Tionezi 351  
 Tioalcooli 351  
 Tioamide 351, 356  
 Tiobenzofetonă 35  
 Tiocaprolactama 353  
 Tiocetone 355  
 Tiocianati 326  
 Tioceteri 355  
 Tiofen 352\*  
 Tiofenoli 351  
 Tiolesteri 362  
 Tirosină 337  
 Tolil-azidă 393\*  
 Toluen 270\*, 272\*, 282\*, 284\*, 319\*  
 Tolunitril 513\*  
 Transnuc 137, 146  
     a filtrului 150  
     probei 107  
     falsă 150  
 Tranziție fundamentală 39, 40  
     interzisă 29  
     permisă 29  
 Triamină carbinol 325  
 Triazină 352  
 Tribrom-nitrozo-benzen 375  
 Tri-*n*-butil-amină 379\*  
 Triciclo-[5,2,1,0<sup>2,6</sup>] decalină 3,8251  
 Triciclo-[1,2,2,0<sup>2,5</sup>] decan 232  
 Triciclo-[1,2,2,0<sup>2,3</sup>]-decatrienă 3,7,9  
     233, 233\*, 251, 251\*  
 Triciclo-[1,2,0,0<sup>2,4</sup>] octadienă-3,7 233\* 234,  
     252, 252\*  
 Triciclo-[1,2,0,0<sup>2,5</sup>] octan 229, 230\*  
     231, 231  
 Triciclo-[1,2,2,0<sup>2,3</sup>] octon 191  
 Triciclo-[2,2,2] octon, dimeri 211  
 Triciclopil-metil, cation 288  
 Triclor-acetaldehidă 1  
 Triclor-acetamidă 49\*, 300  
 Triclor-benzen 118\*  
 Triclor-ciclopropenidra, cation 289  
 Tricloracetil-carbonat de etil 21  
 Triclorometil-cloroformiat 520  
 Tridecanonă 261  
 Tricilamină 379\*  
 Trifenil-carbonol 321  
 Trifenil-iodon 231  
     derivat 281, 282  
 Trifenil-metil-azidă 333\*, 334  
 Trimetil-benzeni 270\*  
 Trimetil-butan 207\*  
 Trimetil-butenă 237, 237\*  
 Trimetil-ciclopropan 221  
 Trimetil-pentan 207\*, 209\*  
 Trimetil-pentenă 238\*  
 Trinitro-benzen 371  
 Trinitro-metil-anilină 372  
 Tripsină 548\*  
 Tripticen, compuși de tip 232  
 Triptofan 537  
 Triterpenoide, alcooli 320, 322\*, 326  
 Unghi de deviație 117  
     — polarizare 117  
     — — refringentă 116  
     — — strălucire 121  
     limită 118  
 Unitate fotoelectrică 131, 135  
     — total simetrică 131  
 Uree 521, 521\* 525.  
 Uretan 523 u.  
 Valente deformabile 232  
     — rigide 232  
 8-Valerolactonă 189  
 Valoarea energiei, v. Valoarea termică  
     — termică 26  
 Valori proprii 28  
 Vibrații accidentale degenerate 95  
     — active în IR 55

## Vibrații, anarmonicitate 95 u.

antisimetrice 73, 74

 $\nu\text{C}=\text{C}$  în acizi nesaturați 458

— — — cetone nesaturate 411, 415\*

—  $\nu\text{C}=\text{C}$  în chinone 427

— — — fulvene 259\*

— — — nitrili nesaturați 512\*

—  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$  în acizi acetilici 461—  $\text{CH}$  189 u.

— — — în acizi 454

— — — — nesaturați 459, 460

— — — — alchil-benzeni 284

— — — — aldehide 404

— — — — cetone 409

— — — — — ciclice 423

— — — — — chinone 427

— — — — — compuși halogenați 312

— — — — — sisteme cu punte 231\*

 $\text{CH}_2$  190

— — — în alchene 248

— — — — carbonați 522, 523\*

—  $\text{CH}_3$  199, 200u, 248—  $\text{C}-\text{Cl}$  în clorocarbonați 520—  $\text{C}-\text{N}$  372—  $\text{C}=\text{N}$  în glioxime 396

oxime 391

—  $\text{C}\equiv\text{N}$  100, 508—527 $\text{C}=\text{O}$  în acizi halogenați 465

— — — nesaturați 456

aldehide 404

imide 498, 499

cetone 408, 410, 425

chinone 425

hidroxi-cetone 439

lactame 506

 $\text{COOH}$  458, 459—  $\text{C}-\text{OH}$  458, 459—461, 462 u.

de deformare 82, 88, 100, 201

—  $\nu\text{C}-\text{H}$  240 u.

— — — — în alchene 255

—  $\nu\text{C}-\text{H}$  256 $\text{CH}_2$  211 u. $\text{CH}$  189—210\*, 211

— — — — în acizi 454, 458, 460

— — — — — ciclobutan 225, 226

— — — — — hidrocarburi aromatice 269 u., 278

Vibrații de deformare  $\text{CH}_2$  199, 201 u., 215\*

— — — — în cicloalcani 211,

212\*, 213

— — — — — cicloalchani 250

— — —  $\text{CH}_3$  199, 200, 201

— — — — — în cetone non substituie 213\*

— — — — — izoalcani 200

— — —  $\text{N}-\text{H}$  în amine 383 $\text{O}-\text{H}$  329

— — — — — forfecare 190, 211

— — —  $\text{CH}_2$  190, 201

— — — — — în acizi 454

— — — — — — — ciclobutan 225

## Vibrații de mel în cicloalcani 213

— — — — — ciclobutani 226

— — — — — hidrocarburi aromatice 282

— — — — — liganare 190, 201 u.

— — — — —  $\text{CH}$  în acizi 454— — — — —  $\text{CH}_2$  190, 201, 202\*

— — — — — — — în ciclobutan 225, 226

— — — — — rețea 104

— — — — — schelet 100

— — — — — torsionare  $\text{CH}_2$  201 u.

— — — — — valență, 82, 97, 98, 100

— — — — — — — asimetrică 55

— — — — —  $\text{C}-\text{C}$  în hidrocarburi aromatice 278 u.— — — — —  $=\text{C}-\text{C}$  în alchene monosubstituite 248 u.— — — — —  $\text{C}=\text{C}$  236

— — — — — — — în alchene 252

— — — — — — — — — aldehide 405, 406

 $\text{C}\equiv\text{C}$  262— — — — —  $=\text{C}-\text{H}$  237 u.

— — — — — — — în diene 254

— — — — — — — — — cicloalchene 219

— — — — —  $\nu\text{C}-\text{H}$  265 u.— — — — —  $\text{C}-\text{H}$  196 u.

— — — — — — — în acizi 454, 460

— — — — — — — — — ciclobutan 225

— — — — — — — — — — — compuși trihalici 233\*

— — — — — — — — — — — hidrocarburi aromatice 269

— — — — — — — — — — — sisteme cu punte 228\*



Vibrații de valență  $\text{CH}_2$  190, 197

- — în cicloalchene 250
- — — compuş cu punte 227

$\text{CH}_3$  190, 196, 197

C-H *tert* 189, 211

C-HH<sub>2</sub> 302

C-N în amine 38, 41

C=O în acizi 150

- — — aromatiți 162
- — — aldehide 105

— amide 50, 51

— esteri 178

C-OH în alcooli 119, 120

— în cicloalcani neținuți 210, 211

— izolații 206

N-H în amine 41

— — amide 501, 198

- — — — N-N în diazoderivați 502\*

N-O 50\*

O-H 145

— în acizi 148

— — — oxime 391

— — — simetrie 55

- degenerare 53, 67, 71

Fundamentale în  $\text{CH}_4$  191\*

- — —  $\text{C}_2\text{H}_2$  261\*

— interacții în IR 55

- — — interacțiuni 95 u
- — — localizate 176

- molecule 103 u.

- N-D 380\*

N-H 380\*

— în lactam 506

Vibrații  $\text{NH}_2$  377

—  $\text{NH}_2$  381, 382

— N-O în oxime 391

— normale 66, 67

- — — active 56

— — — calculat 68 u. 69 u.

— — — 81, 82, 83

— — — simetrie 55

— — — notă 75, 76

— OH în alcooli 119 u.

— — — 120

— — — oxime 391

— — — oxime 391\*

— — — paralele 101, 102

— — — simetria stărilor 50, 61

— — — simetrie

— — — total sim 55

— — — wagging 212

Vibrații halogenuri 212

Viteză de înregistrare 150

— — — scurte 150

Wadsworth, monocromator 120

*o*-Xilen 270\*, 284\*, 319\*

— — — spectre IR 271\*

*m*-Xilen 270\*, 284\*, 319\*

*p*-Xilen 270\*

Zabara 54

— — — ca încl. furazoli 542

— — — pirazol 544\*

Redactor responsabil: BRADESCU JEAN  
Tehnoredactor: NEGREANU BETY

---

*Dat la presă 05.02.1966. Bun de tipar 20.06.1966. Apărut 1966.  
Tiraj: 1 500 + 140 + 10. Legat. Hirtie velină de 63 g/m<sup>2</sup>.  
700 × 1000/16. Coli editoriale 45,24. Coli de tipar 37. Plante:  
tipar, 1. A. 18 459/1963. C. Z. pentru bibliotecile mari  
143,422 + 147. C. Z. pentru bibliotecile mici 343.*

---

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică Sibiu,  
str. N. Bălcescu nr. 17 — Republica Socialistă România

La poli- $\alpha$ -L-glutamat în stare solidă se observă patru forme corespunzătoare formelor  $\alpha$  și  $\beta$  hidratate și deshidratate. Când umiditatea scade apare forma  $\beta$ , iar când umiditatea crește, apare forma  $\alpha$ . Acidul neionizat există în forma  $\alpha$  la orice grad de umiditate [47].

Cercetarea dicroismului poli-L-serinei arată că această polipeptidă apare, în soluție apoasă, în formă dezordonată sau elicoidală. Faptul că la deuterare banda amidă I rămâne la  $1658\text{ cm}^{-1}$  (față de  $1640\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$  în forma  $\alpha$ -elicooidală) arată că este mult mai probabilă forma dezordonată. La poli-O-acetil-L-serină în stare solidă spectrul arată structura  $\beta$ , extinsă, cu catene antiparalele [50].

Concordanța rezultatelor obținute prin difracția razelor X cu cele din spectroscopia în infraroșu a fost verificată la dipeptidele simple [51].

c. **Deuterarea.** Studiul proteinelor și polipeptidelor în  $D_2O$  a adus informații prețioase despre structura secundară a macromoleculelor [52–62]. Analiza cinetică a reacției de schimb izotopic a insulinei [53], ribonucleazei și mioglobinei [54] în  $D_2O$  a dus la concluzia că în aceste molecule există două tipuri de atomi de hidrogen; unii, care sînt ușor înlocuiți cu deuteriu, iar alții, rezistenți la acest schimb. Rezultatele studiilor cinetice au fost confirmate prin studiul spectrelor infraroșii ale unor proteine în stare solidă; prin studiul variației benzii  $\nu NH$  de la  $3300\text{ cm}^{-1}$  s-au apreciat natura și numărul legăturilor de hidrogen din macromolecule [54].

În cazul proteinelor fibroase, de exemplu al  $\alpha$ -keratinei, s-a constatat că macromolecula nu este compactă, ci este în formă de fir, fiind solubilă în  $D_2O$  în stare nativă;

ic în  $D_2O$  în stare nativă;

... distruse unele legături de

i de hidrogen rezistenți la

Rakomul		Casa	Data	
Numele		Str.		
Grupa	Casta	DENUMIREA MARII	Unitar	Total

20277

Nr. 49

Ax

Nr. 49

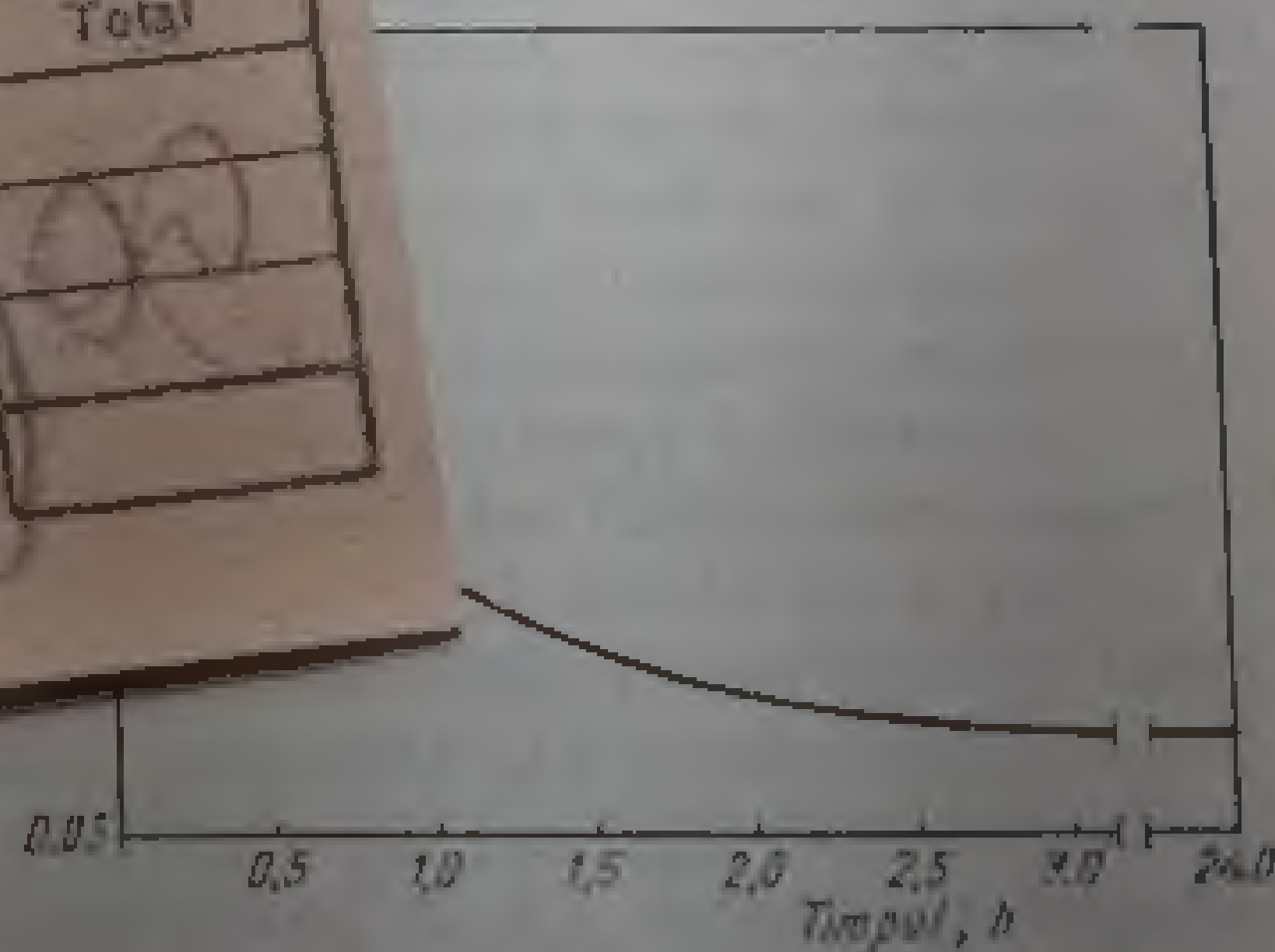


Fig. III. 110. Diagrama vitezei de deuterare a chimotripsinei (5% în  $D_2O$ ) [57].

... este ca schimbul izotopic este rapid în primele minute, apoi devine lent, tinzând către echilibru. Prima fază se atribuie deuterării regiunii dezordonate a catenei polipeptidice [57].

Regiunea care se deuterează mai greu se atribuie atomilor de hidrogen amidici din porțiunea elicoidală a catenei polipeptidice sau a altor tipuri de legături rezistente. După 24 h mai rămâne o cantitate de hidrogen amidic neînlocuit.



Influența reciprocă între dublele legături este cu atât mai puternică cu cât ele sînt mai apropiate una de alta. În compușii cu duble legături izolate, această influență este practic neglijabilă.

Din punct de vedere vibrațional, alchenele cu duble legături izolate prezintă caracteristicile compușilor cu o singură dublă legătură. Datorită aditivității, intensitatea benzilor crește o dată cu numărul de duble legături din moleculă.

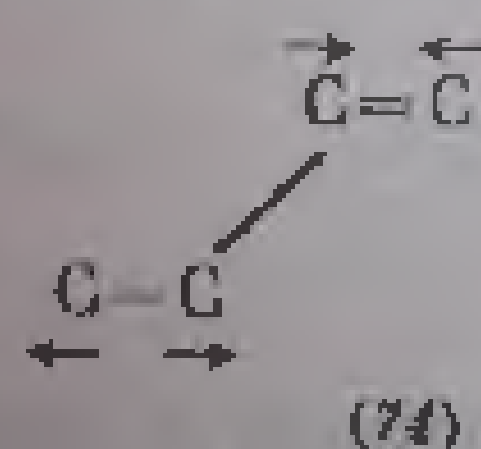
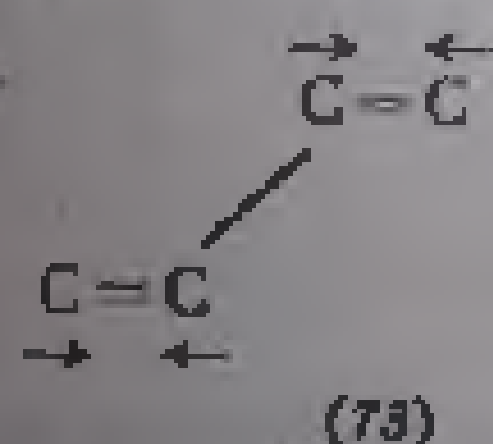
### a. Alchene cu duble legături conjugate

În spectrele diencilor și polienelor cu duble legături conjugate apar deplasări de frecvențe caracteristice față de spectrele alchenelor cu o singură dublă legătură.

Între electronii  $\pi$  ai celor două duble legături învecinate din sistemul conjugat dienic au loc interacțiuni mecanic-cuantice care duc la micșorarea ordinului legăturii duble  $C=C$  și mărirea ordinului legăturii simple  $C-C$  [157].

Benzile de absorbție ale legăturilor duble individuale nu pot fi identificate separat și sistemul  $C=C-C=C$  se manifestă ca un ansamblu vibrațional unitar. Prin urmare, un sistem conjugat de tip butadienic are următoarele moduri de vibrație caracteristice [158—161]: vibrații de valență  $C=C$  în regiunea  $1600\text{ cm}^{-1}$ , vibrații de valență  $=C-H$  în regiunea  $3000\text{ cm}^{-1}$  și vibrații de deformare  $C-H$  nesaturat și saturat în regiunea  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

a. **Vibrațiile de valență  $C=C$ .** În diene și poliene, vibrațiile legăturilor duble conjugate sînt strîns cuplate între ele. În *trans*-2,3-dimetil-butadienă, atomii de carbon ai celor două duble legături vibrează în fază (simetric) (73)



sau în contrafază (asimetric) (74) [159, 160]. Frecvența acestor vibrații cuplate este mai joasă decît în cazul dublelor legături izolate. În molecule cu centru de simetrie, numai vibrația asimetrică este activă în infraroșu. În 2,3-dimetil-butadienă, absorbția apare la  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Vibrația simetrică este activă în Raman ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ). În butadienă, vibrația este interzisă în infraroșu. Spectrele infraroșii și Raman ale butadienei confirmă structura centrosimetrică a moleculei cu configurație *trans* față de atomii  $C_2-C_3$  [162]. Această structură este confirmată și de rezultatele obținute prin metoda difracției electronice [157, 163]. Cele două moduri de vibrație cuplate  $\nu C=C$ , active în Raman, au frecvența de  $1643$  și  $1599\text{ cm}^{-1}$ .

Prin reducerea simetriei (de exemplu în 2-alkil-1,3-butadiene), ambele vibrații devin active atât în infraroșu cît și în Raman; în spectrul infraroșu apar două benzi în regiunea dublei legături, la  $1600\text{ cm}^{-1}$  și  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Banda vibrației asimetrice este mult mai intensă și este deplasată cu aproximativ  $30-40\text{ cm}^{-1}$  spre frecvență mai joasă față de monoalchena corespunzătoare [158]. Cea de-a doua bandă este mai puțin intensă.

Lei 40

---

**EDITURA TEHNICĂ**

---

